

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. П. Некрасов, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

24-й ГОД ИЗДАНИЯ

1956

ТОМ 108, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
Ю. М. Березанский. О разложении по собственным функциям общих самосопряженных дифференциальных операторов	379
С. И. Зуховицкий. Об одной минимум-задаче в пространстве непрерывных функций	383
А. Н. Колмогоров. О некоторых асимптотических характеристиках вполне ограниченных метрических пространств	385
Р. В. Петропавловская. О колебательности решений дифференциального уравнения $u'' = f(u, u', t)$	389
А. Г. Постников. Аддитивные задачи с растущим числом слагаемых	392
А. Н. Тихонов и А. А. Самарский. О разностных схемах для уравнений с разрывными коэффициентами	393
С. А. Чунихин. П-факторизации конечных групп	397
А. Б. Шидловский. Об алгебраической независимости трансцендентных чисел одного класса	400

ГИДРОМЕХАНИКА

А. К. Никитин. К задаче об установившемся движении вязкой несжимаемой жидкости между шипом и подшипником	405
--	-----

АСТРОНОМИЯ

С. В. Козловская. Внутреннее строение и химический состав планет-гигантов	409
В. С. Сафронов и Е. Л. Рускол. О возможности возникновения турбулентности в протопланетном облаке	413

ФИЗИКА

Э. И. Адирович и Г. М. Гуро. Характеристические времена электронных процессов в полупроводниках	417
В. В. Алперс, И. И. Гуревич и Л. В. Суркова. Наблюдение рождений и распадов нестабильных частиц в эмульсионной камере	421

Л. Ф. Верещагин и И. В. Брандт. Рентгеноструктурные исследования вещества при давлениях до 30 000 атмосфер	423
Р. И. Гарбер, И. В. Обреимов и Л. М. Поляков. Образование ультрамикроскопических неоднородностей при пластической деформации каменной соли	425
П. С. Киреев. Изотопический сдвиг в спектре He II	427
М. Н. Марков. Болотметры из сплава висмута со свинцом	428
А. Н. Матвеев. О влиянии излучения на синхротронные колебания электронов при жесткой фокусировке	432
Е. М. Мороз. Циклотрон с разрезным магнитом	436
А. М. Страшкевич. Новые физико-инженерные методы моделирования и расчета траекторий релятивистских заряженных частиц в электростатических полях	440
В. Г. Тельковский. Вторичная электронная эмиссия металлов под действием ионов и нейтральных частиц	444

БИОФИЗИКА

М. М. Бонгард и М. С. Смирнов. Четырехмерность цветового пространства человека	447
--	-----

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ю. А. Багаряцкий и Ю. Д. Тяпкин. Особенности строения сплавов Ni—Al в процессе распада пересыщенного твердого раствора алюминия в никеле	451
Б. П. Константинов и Г. Я. Рыскин. Флотационный метод измерения коэффициентов объемного расширения кристаллов	455
А. А. Лебедев, В. В. Балаков и В. Г. Вафиади. Световой дальномер для геодезических измерений	458
С. Б. Ратнер и В. В. Лаврентьев. Доказательство существования трения покоя резины без смазки	461

ХИМИЯ

К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, А. С. Денисова и Р. А. Турецкая. О роли меди в реакции между хлористым этилом и кремнием	465
В. Л. Вайсер и А. М. Поликарпова. Алкилирование ацетиленом мета-, орто- и пара-крезолов	469
И. В. Гостунская, Н. И. Тюнькина и Б. А. Казанский. Изомеризация моноолефиновых углеводородов при действии амида кальция	473
О. Е. Звягинцев и Е. Ф. Карандашева. К вопросу о количественной характеристике транс-влияния в комплексных соединениях четырехвалентной платины	477
Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева. Борорганические соединения. Синтез триалкильных соединений бора из эфира дибутилборной кислоты	481
Е. П. Михеев. Фотохлорирование диэтилдихлорсилана в жидком состоянии	484
В. А. Пальм. К вопросу о механизме хлорирования арилсульфокислот хлорсульфоновой кислотой. Хлорирование <i>p</i> -фенилуретилансульфокислоты	487
Викт. И. Спицын и В. Г. Фиников. Изучение изотопного обмена между газообразным кислородом и сульфатами щелочных элементов при высокой температуре	491

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. Праведников. Влияние вязкости полимеризационной системы на кинетику полимеризации	495
В. И. Шеберстов и М. С. Бородин. Исследование температурных коэффициентов фотографического проявления станнитом натрия и парааминофенолом	499

ГЕОХИМИЯ

О. А. Радченко и А. Г. Савиных. К вопросу о диагностике типа органического вещества пород методами люминесцентно битуминологического анализа	503
--	-----

БИОХИМИЯ

В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова. Об обратимости реакции Тимирязева и о связи между темновым и фотохимическим восстановлением хлорофилла и его аналогов	507
Михаил К. Михайлов. Исследование флавоноидов полифенольной группы табака методом бумажной хроматографии	511

П. П. Будников и Р. Д. Азелицкая. Вяжущие свойства γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	515
Е. Руkenштейн. О непрерывной молекулярной дистилляции	518

ГЕОЛОГИЯ

В. А. Гроссгейм. Разрез миоцена бассейна р. Зыбза (сев.-зап. Кавказ)	523
О. И. Зеленова и И. М. Воловикова. Туфогенные породы в морских отложениях алайского яруса Таджикской депрессии	526
К. В. Миклухо-Маклай. Новые данные по стратиграфии пермских отложений северо-западного Кавказа	530
Е. И. Тараканова. Новые данные о возрасте эффузивов северной части Тургайской низменности	533
В. Ю. Фоменко, К. Ф. Щербакова, Н. Д. Анистрат и Е. М. Мишуров. Новые данные о взаимоотношениях пород средней и верхней свит в пределах рудоправления им. Ильича Криворожского бассейна	535
А. А. Чумаков и П. М. Сухаревич. О тектоно-магматических проявлениях в южной части Днестровско-Прутского водораздельного плато	538

ГИДРОГЕОЛОГИЯ

А. А. Карцев и Ф. А. Гришин. Некоторые новые данные по гидрогеологии майкопских отложений Кубано-Черноморской области	541
---	-----

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

С. Н. Алешин и Л. Г. Рекшинская. О минералогическом составе материнской породы красноземных почв	545
--	-----

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

П. К. Чудинов и Б. П. Вьюшков. Новые данные о мелких котилозаврах из перми и триаса СССР	547
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. П. Ногтев. Влияние биофизических свойств клеток на тургорный механизм, интенсивность газообмена и интенсивность фотосинтеза листьев растений	551
---	-----

ЗООЛОГИЯ

Л. С. Гликман. Положение ламноидных акул в системе эласмобранхий	555
Д. В. Наумов. О несогласованности направления и скорости эволюционного процесса у разных поколений метагенетических животных	558

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

О. Г. Строева. Превращение пигментного эпителия в сетчатку под влиянием индофенола у головастиков остромордой лягушки	562
---	-----

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

Yu. M. Berezanskij. On Eigenfunction Expansions for General Self-adjointed Differential Operators	379
S. I. Zukhovitsky. On a Minimum Problem in the Space of Continuous Functions	383
A. N. Kolmogorov. On Certain Asymptotic Characteristics of Completely Bounded Metric Spaces	385
R. V. Petropavlovskaya. On the Oscillatory Aspect of the Solutions of Differential Equation $u'' = f(u, u', t)$	389
A. G. Postnikov. Additive Problems with a Growing Number of Addends	392
A. N. Tikhonov and A. A. Samarsky. On Difference Schemes for Equations with Discontinuity Coefficients	393
	375

S. A. Chunikhin. On Π -Factorization of Finite Groups	397
A. B. Shidlovsky. On Algebraic Independence of Transcendental Numbers of One Class	400

FLUID MECHANICS

A. K. Nikitin. On Steady Motion of Viscous Incompressible Fluid between Pin and Bearing	405
---	-----

ASTRONOMY

S. V. Kozlovskaya. The Internal Structure and Chemical Composition of the Major Planets	409
V. S. Safronov and E. L. Rouscol. On the Possibility of Turbulent Motions in the Protoplanetary Cloud	413

PHYSICS

E. I. Adirovich and G. M. Guro. Characteristic Times of Electronic Processes in Semiconductors	417
V. V. Alpers, I. I. Gurevich and L. V. Surkova. Observations of the Productions and Decays of Unstable Particles in the Emulsion Chamber	421
L. F. Wereshchaguin and I. V. Brandt. X-Ray Studies of Matter at Pressures of up to 30 000 atm.	423
R. I. Garber, I. V. Obreimov and L. M. Poliakov. The Formation of Ultramicroscopic Unhomogeneities in the Plastic Deformation of Rock Salt	425
P. S. Kireyev. Isotopic Shift in the He II Spectrum	427
M. N. Markov. Bismuth-Lead Alloy Bolometers	428
A. N. Matveyev. On the Influence of the Radiation on the Synchrotronous Oscillations of Electrons in an Alternating Gradient Synchrotrone	432
E. M. Moroz. A Cyclotron with a Sectioned Magnet System	436
A. M. Strashkevich. New Methods for Model Test and Design of Trajectories of Relativistically Charged Particles in Electrostatic Fields	440
V. G. Telkovsky. Secondary Electron Emission of Metals under the Action of Ions and Neutral Particles	444

IOPHYSICS

M. M. Bongard and M. S. Smirnov. The Four-Dimensionality of Human's Colour Space	447
--	-----

TECHNICAL PHYSICS

Iu. A. Bagaryatskii and Iu. D. Tiapkin. Structural Features of Ni—Al Alloys in the Decomposition Process of a Supersaturated Solid Solution of Aluminium in Nickel	451
B. P. Konstantinov and G. J. Ryskin. The Use of the Flotation Method in Measuring the Volume Expansion Coefficients of Crystals	455
A. A. Lebedev, V. V. Balakov and V. G. Vafiadi. Luminous Range Finder for Geodesic Measurements	458
S. B. Ratner and V. V. Lavrentiev. Evidence of Static Friction of Dry Rubber	461

CHEMISTRY

K. A. Andrianov, S. A. Golubtsov, I. V. Trofimova, A. S. Denissova and R. A. Turetskaya. On the Role of Copper in Reactions between Ethyl Chloride and Silicon	465
V. L. Waisser and A. M. Polikarpova. Alkylation of Meta-, Ortho- and Para-Cresols by Acetylene	469
I. V. Gostunskaya, N. I. Tiunkina and B. A. Kazansky. Isomerization of Monoolefine Hydrocarbons under the Action of Calcium Amide	473
O. E. Zviagintsev and E. F. Karandasheva. On Quantitative Characteristic of Transinfluence in Complex Compounds of Quadrivalent Platinum	477
B. M. Mikhailov and T. A. Shchegoleva. Organoboron Compounds. The Synthesis of Trialkyl Compounds of Boron from Ethers of Dibutylboric Acid	481
E. P. Mikheyev. The Photochlorination of Diethylchlorosilane in the Liquid State	484
V. A. Palm. On the Mechanism of Chlorination of Arylsulphoacids by Chlorosulphonic Acid. Chlorination of <i>p</i> -Phenylurethylansulphonic Acid	487
Vict. I. Spitzin and V. G. Finikov. Investigation of Isotopic Exchange between Gaseous Oxygen and Sulphates of Alkali Elements at High Temperature	491

	<i>Pages</i>
PHYSICAL CHEMISTRY	
A. N. Pravednikov. The Influence of the Polymerization System Viscosity on the Polymerisation Kinetics	495
V. I. Sheberstov and M. S. Borodkina. Investigation of Temperature Coefficients in Photographic Development by Sodium Stannite and Para-Aminophenol	499
GEOCHEMISTRY	
O. A. Radchenko and A. G. Savinykh. On Determination of Type of Organic Matter in Rocks by Luminescent-Bituminological Analysis	503
BIOCHEMISTRY	
V. B. Evstigneyev and V. A. Gavrilova. On the Reversibility of the Timiriazew-reaction, and the Relation between Dark- and Photochemical Reduction of Chlorophyll and its Analogues	507
Mikhail K. Mikhailov. Investigation of Flavones of the Polyphenol Group in Tobacco by Filter Paper Chromatography	511
CHEMICAL TECHNOLOGY	
P. P. Budnikov and R. D. Azelitskaya. The Binding Properties of γ -2CaO·SiO ₂	515
E. Rukenstein. On Continuous Molecular Distillation	518
GEOLOGY	
V. A. Grossheim. A Section of the Miocene Basin of the Zybza-River (North-West Caucasus)	523
O. I. Zelenova and I. M. Volovikova. Tufogenic Rocks in Marine Deposits of the Alay Stage of the Tajik Depression	526
K. V. Miklukho-Maklay. Some New Data on the Stratigraphy of Permian Deposits of the North-West Caucasus	530
E. I. Tarakanova. New Data as to the Age of Effusive Rocks of the Northern Part of the Turgay Lowland	533
V. J. Fomenko, K. F. Shcherbakova, N. D. Anistrat and E. M. Mishurov. New Data on the Relations between the Rocks of the Middle and Upper Series in the Krivoy Rog Basin	535
A. A. Chumakov and P. M. Sukharevich. On the Tectonic-Magmatic Phenomena Observed in the Southern Part of the Dniester-Prut Watershed Plateau	538
HYDROGEOLOGY	
A. A. Karzev and F. A. Grishin. Some New Data on the Hydrogeology of Maikop Deposits of the Kuban-Chernomorsk Region	541
SOIL SCIENCE	
S. N. Aleshin and L. G. Rekshinskaya. On the Mineralogical Composition of the Mother-rock of Red-soils	545
PALAEONTOLOGY	
P. K. Chudinov and B. P. Vyushkov. New Data on Small Cotylosaurs from the Permian and Triassic of the USSR	547
PLANT PHYSIOLOGY	
V. P. Nogtev. Influence Produced by the Size of Cells upon the Turgor Mechanism, Intensity of Gas-Metabolism and Photosynthesis of Leaves	551
ZOOLOGY	
L. S. Glickman. The Position Occupied by Lamnidae-Sharks in the System of Elasmobranchii	555
D. V. Naumov. On the Discordance between Trend and Rate of the Evolution Process in Different Generations of Metagenetic Animals	558
EXPERIMENTAL MORPHOLOGY	
O. G. Stroeva. Transformation of Pigment Layer of the Retina into the Neural Retina under the Influence of Indophenol in Tadpoles of <i>Rana arvalis</i>	562

ПОПРАВКА

В статью В. В. Козлова «Зависимость реактивных клеток опухоли от условий ее развития», помещенную в ДАН, т. 105, № 2, 1955 г., необходимо внести следующие исправления:

1) На стр. 380, строку 24 снизу следует читать: «...игла несколько проводилась под кожей...»

2) Таблицу 3 следует читать в следующем виде:

Таблица 3

Митотическая активность клеток асцитной карциномы при раздражении животных пороговым электрическим током

Время фиксации	П	М	А	Т	Атипич. формы	Всего митозов	П	М	А	Т	Атипич. формы	Всего митозов
	Возбуждение 60 мин. Животное № 1						Возбуждение 3 часа Животное № 4					
До раздражения (контроль)	17	39	9	18	3	88	10	6	2	8	0	26
Сразу после раздражения	14	48	16	22	4	104	4	6	6	10	2	28
1 ч. спустя	10	51	11	15	3	90	7	11	3	4	2	27
2 ч. спустя	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
На след. день	23	45	12	26	1	107	—	—	—	—	—	—
	Животное № 2						Животное № 5					
Контроль	26	39	5	12	3	85	15	21	11	17	2	66
После раздражения	15	50	10	31	3	109	7	28	5	22	2	64
1 ч. спустя	19	59	15	26	4	123	4	32	4	8	1	49
2 ч. спустя	24	60	16	21	4	125	—	—	—	—	—	—
На след. день	21	51	10	19	4	108	—	—	—	—	—	—
	Животное № 3						Животное № 6					
Контроль	20	45	8	15	2	90	12	18	3	6	0	39
После раздражения	10	48	10	20	4	92	3	32	10	12	3	60
1 ч. спустя	5	36	10	19	4	74	5	31	2	3	2	43
2 ч. спустя	13	56	13	21	0	103	—	—	—	—	—	—
На след. день	16	31	7	23	2	79	—	—	—	—	—	—

Ю. М. БЕРЕЗАНСКИЙ

О РАЗЛОЖЕНИИ ПО СОБСТВЕННЫМ ФУНКЦИЯМ ОБЩИХ САМОСОПРЯЖЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 25 I 1956)

В работе И. М. Гельфанда и А. Г. Костюченко ⁽⁵⁾ построены разложения по собственным функциям общих самосопряженных операторов. В этой заметке дается другой подход к разложению по собственным функциям подобных операторов (в частности, дифференциальных). Наши построения ведутся в следующем плане.

Основным фактом спектральной теории эллиптических самосопряженных дифференциальных операторов является доказательство равенства Парсеваля: для функций $f(x)$ и $g(x)$ имеем

$$\begin{aligned}(E_{\Delta} f, g) &= \int_{\Delta} d_{\lambda} \left\{ \iint \vartheta(x, y; \lambda) f(y) \overline{g(x)} dx dy \right\} = \\ &= \int_{\Delta} \left\{ \iint \psi(x, y; \lambda) f(y) \overline{g(x)} dx dy \right\} d\rho(\lambda),\end{aligned}\quad (1)$$

где E_{Δ} — приращение разложения единицы E_{λ} , отвечающего оператору, на интервале Δ (конечном или бесконечном); $\vartheta(x, y; \lambda)$ — спектральная функция; $\psi(x, y; \lambda)$ — ее производная по мере $d\rho(\lambda)$. Ядро $\psi(x, y; \lambda)$ «собрано» из собственных функций с одним и тем же собственным числом λ и поэтому по каждому из переменных x и y удовлетворяет уравнению $L[\psi] = \lambda\psi$. Первые факты в этом направлении принадлежат Карлеману ⁽¹⁾. Приведенные выше результаты для случая уравнения Шредингера установлены А. Я. Повзнером ⁽²⁾, а в общем случае — Гордингом ⁽³⁾ и Браундером ⁽⁴⁾ (см. в связи с этим также работу Маутнера ⁽⁷⁾).

Мы покажем, что равенства, аналогичные (1), справедливы и для общего самосопряженного дифференциального оператора, только ядра в этом случае будут в некотором смысле обобщенными функциями. Более того, они справедливы для общих самосопряженных операторов, действующих в L_2^* . Применительно к эллиптическим уравнениям эти факты приводят к простым и, как нам кажется, естественным доказательствам упомянутых выше результатов (во всяком случае, для достаточно гладких коэффициентов), а также к результатам спектральной теории обыкновенных дифференциальных уравнений. С другой стороны, на этом пути мы получаем основные из результатов упомянутой работы И. М. Гельфанда и А. Г. Костюченко и в некоторых отношениях их уточняем.

Мы ограничимся рассмотрением дифференциального уравнения, определенного во всем пространстве. Обобщение на случай системы уравнений и области с границей не вызывает затруднений.

1°. Пусть $x = (x_1, \dots, x_n)$ — точка n -мерного пространства E_n ; L_2 — пространство функций от $x \in E_n$, суммируемых с квадратом относительно

* Можно рассматривать также и некоторые другие гильбертовы пространства. В этом случае меняется вид операторов D и функций $\omega_x(\xi)$ (см. ниже).

лебеговой меры dx . Финитной мы называем функцию f , аннулирующуюся вне некоторой конечной области, зависящей от f . Обозначим через $\omega_x(\xi)$ умноженную на $\text{sign } x_1 \dots \text{sign } x_n$ характеристическую функцию замкнутого параллелепипеда, образованного координатными гиперплоскостями и параллельными им гиперплоскостями, проходящими через точку x .

Положим $Df = D_x f = \frac{\partial^n}{\partial x_1 \dots \partial x_n} f$. При помощи интегрирования по частям легко устанавливается следующая лемма.

Лемма. Пусть C — некоторый ограниченный оператор в L_2 . Для любых финитных n раз непрерывно дифференцируемых функций f и g

$$(Cf, g) = \iint C(x, y) (Df)(y) \overline{(Dg)(x)} dx dy, \quad C(x, y) = (C\omega_y, \omega_x) \quad (x, y \in E_n). \quad (2)$$

2°. Пусть теперь A — эрмитов оператор в L_2 ; E_λ — разложение единицы некоторого его самосопряженного расширения. Положим $\Theta(x, y; \lambda) = (E_\lambda \omega_y, \omega_x)$, $\Theta(x, y; \Delta) = \Theta(x, y; \beta) - \Theta(x, y; \alpha)$ ($\Delta = [\alpha, \beta]$).

Теорема 1. Существует ограниченная неубывающая функция $\rho(\lambda)$ ($-\infty < \lambda < \infty$) и положительно-определенное ядро $\Psi(x, y; \lambda)$, определенное при каждом λ почти для всех (x, y) , и являющееся по (x, y) функцией, суммируемой с квадратом относительно меры $dx dy$ в каждой конечной области, такие, что $\iint_{\Delta} \Theta(x, y; \Delta) F(x, y) dx dy = \int \left\{ \iint \Psi(x, y; \lambda) \times \right.$

$\times F(x, y) dx dy \Big\} d\rho(\lambda)$ для каждой суммируемой с квадратом относительно $dx dy$ финитной $F(x, y)$ и любого интервала Δ . Равномерно по λ для каждой конечной области $G \subset E_n \times E_n$ $\iint_G |\Psi(x, y; \lambda)|^2 dx dy \leq \alpha_G$. Для каж-

дого λ и почти для каждого y $\Psi(x, y; \lambda)$ как функция от x удовлетворяет следующему соотношению: для любой функции u из области определения оператора A , для которой $(A - \lambda E)u$ финитна и n раз непрерывно дифференцируема, справедливо равенство

$$\int \Psi(x, y; \lambda) (D(A - \lambda E)u)(x) dx = 0. \quad (3)$$

Аналогичное равенство имеет место и по y при фиксированном x .

Доказательство теоремы мы приводить не будем, заметим лишь, что $\rho(\lambda) = \sum_{j=1}^{\infty} \sigma_j \int_{K_j \setminus K_{j-1}} (E_\lambda \omega_x, \omega_x) dx$, где σ_j — достаточно быстро убывающие положительные числа, а K_j — гиперкуб $|x_1|, \dots, |x_n| \leq j$. Ядро $\Psi(x, y; \lambda)$, грубо говоря, равно $d\Theta(x, y; \lambda)/d\rho(\lambda)$.

Применяя лемму, получим для любых n раз непрерывно дифференцируемых финитных функций $f(x)$ и $g(x)$:

$$\begin{aligned} (E_\Delta f, g) &= \int_{\Delta} d_\lambda \left\{ \iint \Theta(x, y; \lambda) (Df)(y) \overline{(Dg)(x)} dx dy \right\} = \\ &= \int \left\{ \iint \Psi(x, y; \lambda) (Df)(y) \overline{(Dg)(x)} dx dy \right\} d\rho(\lambda). \end{aligned} \quad (4)$$

Эти соотношения подобны (1). Если ядра Θ и Ψ достаточное число раз дифференцируемы по x и y , то в (4) можно произвести интегрирование по частям, и мы получим (1), где $\Phi = D_x D_y \Theta$, $\psi = D_x D_y \Psi$. Соотношение (3) аналогично равенству $L[\psi] = \lambda \psi$.

В силу леммы можно дать аналогичное интегральное представление и для резольвенты R_z .

Нетрудно так подобрать достаточно быстро убывающую при $|x| \rightarrow \infty$ положительную зависящую от чисел σ_j функцию $\tau(x)$ ($x \in E_n$), чтобы $\int \tau(x) dx < \infty$ и $\iint |\Psi(x, y; \lambda)|^2 \tau(x) \tau(y) dx dy \leq M^2$ ($-\infty < \lambda < \infty$). Тогда к интегральному уравнению с ядром $\Psi(x, y; \lambda)$ ($x, y \in E_n$) (λ фиксировано) и мерой $\tau(x) dx$ применима обычная теория. В частности, получим сходящееся в среднем квадратичном относительно $\tau(x) \tau(y) dx dy$ разложение

$$\Psi(x, y; \lambda) = \sum_{\alpha=1}^{N_\lambda} \Psi_\alpha(x; \lambda) \overline{\Psi_\alpha(y; \lambda)} \quad (N_\lambda \leq \infty). \quad (5)$$

Здесь $\Psi_\alpha(x; \lambda)$ ($\alpha = 1, \dots, N_\lambda$) — ортогональная система собственных функций этого уравнения. Так как его ядро удовлетворяет (3), то и $\Psi_\alpha(x; \lambda)$ будут удовлетворять такому же соотношению. Подставляя (5) в (4), получим равенство (ср. с (5))

$$(E_\Delta f, g) = \int \left\{ \sum_{\alpha=1}^{N_\lambda} F_\alpha(\lambda) \overline{G_\alpha(\lambda)} \right\} d\rho(\lambda), \quad F_\alpha(\lambda) = \int (Df)(y) \overline{\Psi_\alpha(y; \lambda)} dy. \quad (6)$$

Выбирая σ_j и $\tau(x)$ наилучшим образом и учитывая неравенство $\int |\Psi_\alpha(x; \lambda)|^2 \tau(x) dx \leq M$, можно оценить поведение $\Psi_\alpha(x; \lambda)$ при $|x| \rightarrow \infty$. Так, например, можно установить оценку

$$\int |\Psi_\alpha(x; \lambda)|^2 \frac{dx}{1 + |x|^{2n+1+\varepsilon}} \leq M \quad (\varepsilon > 0; -\infty < \lambda < \infty; \alpha = 1, \dots, N_\lambda). \quad (7)$$

3°. В случае, когда оператор A непрерывно переводит класс Φ бесконечно дифференцируемых финитных функций сам в себя, результаты пункта 2° можно сформулировать естественным образом в терминах обобщенных функций — линейных непрерывных функционалов над основным пространством Φ (6). Мы здесь укажем лишь, что $T = D_x \Psi_\alpha(x; \lambda)$ (а также $T = D_x \Psi(x, y; \lambda)$) можно понимать как обобщенную функцию, являющуюся собственной для A в том смысле, что $A^+ T = \lambda T$, где A^+ — сопряженный оператор к оператору A , рассматриваемому на Φ . Отметим еще, что, в силу (7), $\Psi_\alpha(x; \lambda)$, а значит и $D_x \Psi_\alpha(x; \lambda)$, автоматически является обобщенной функцией и для более широких пространств основных функций, чем Φ (ср. с (5)).

4°. Применим полученные результаты к разложению по собственным функциям оператора A , порожденного в L_2 формально самосопряженной дифференциальной операцией $L[f] = \sum_{0 \leq k_1 + \dots + k_n \leq r} a_{k_1, \dots, k_n}(x) \frac{\partial^{k_1 + \dots + k_n}}{\partial x_1^{k_1} \dots \partial x_n^{k_n}} f$ с вещественными достаточное число раз непрерывно дифференцируемыми коэффициентами.

Теорема 2. Пусть коэффициенты операции L n раз непрерывно дифференцируемы. Тогда все результаты пункта 2° справедливы для разложений по собственным функциям рассматриваемой задачи. В частности, рассматривая обобщенные в смысле С. Л. Соболева производные и решения, получим: почти для каждого λ обобщенная производная $D_x \Psi(x, y; \lambda)$ является обобщенным решением уравнения $L[f] = \lambda f$, т. е.

$$\int \Psi(x, y; \lambda) (DL[u])(x) dx = \lambda \int \Psi(x, y; \lambda) (Du)(x) dx \quad (8)$$

для каждой $n+r$ раз непрерывно дифференцируемой финитной функции u . Этому же уравнению удовлетворяют и $D_x \Psi_\alpha(x; \lambda)$. Справедливы также равенства, симметричные к (8) относительно x и y .

Если коэффициенты операции L бесконечно дифференцируемы, то применимы рассуждения пункта 3°. Благодаря формальной самосопряженности L будем иметь $L[T] = \lambda T$ ($T = D_x \Psi_\alpha(x; \lambda)$, $D_x \Psi(x, y; \lambda)$).

5°. Пусть L — эллиптическая операция, $n \geq 1$. Предположим, что коэффициенты $a_{k_1, \dots, k_n}(x)$ непрерывно дифференцируемы $2n + r + k_1 + \dots + k_n$ (при $n = 1 - 2 + k_1$) раз. Известно, что обобщенные решения эллиптических уравнений являются обычными решениями ^(6, 5), поэтому в случае такого уравнения в формуле (4) (втором интеграле) можно произвести интегрирование по частям и получить обычное представление (1). На этом пути можно получить основные из результатов работ ⁽¹⁻⁴⁾, относящиеся к построению разложений (1). Более подробно на выводе этих результатов мы останавливаться не можем из-за отсутствия места; ниже мы укажем лишь новые оценки для интегралов от собственных функций.

Можно показать, что в рассматриваемом случае существует обычная производная $\psi_\alpha(x; \lambda) = D_x \Psi_\alpha(x; \lambda)$ почти для всех λ (в смысле $d\rho(\lambda)$) и всех α ; $L[\psi_\alpha] = \lambda \psi_\alpha$. Таким образом, теперь в формуле (6) $F_\alpha(\lambda) = \int f(y) \overline{\psi_\alpha(y; \bar{\lambda})} dy$, причем в качестве f и g можно брать любые финитные функции из L_2 . Используя некоторые результаты М. Г. Крейна относительно положительно-определенных ядер ⁽⁸⁾, можно показать, что из (7) вытекают следующие оценки, справедливые равномерно по $\lambda \in \Lambda$ и α , где Λ — некоторое множество полной $d\rho(\lambda)$ меры:

$$\left| \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} \psi_\alpha(\xi; \lambda) d\xi \right|^2 \frac{dx}{1 + |x|^{2n+1+\varepsilon}} \leq M,$$

$$\int_{|x| \leq R} \left| \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} \psi_\alpha(\xi; \lambda) d\xi \right| dx \leq CR^{1/(3n+1+\varepsilon)} \quad (\varepsilon > 0).$$

Эти оценки аналогичны приведенным в ⁽⁵⁾, однако существенно от них отличаются, так как мы не накладываем ограничений на рост коэффициентов операции L на ∞ .

6°. Рассмотрим разложение по собственным функциям двумерного волнового оператора $L = \partial^2/\partial x_1^2 - \partial^2/\partial x_2^2$, заданного во всем пространстве E_2 . В этом случае

$$d_\lambda \Theta(x, y; \lambda) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{\max(0, -\lambda)}^\infty \left\{ \int_0^{x_1} \int_0^{y_1} \cos(\sqrt{\lambda + \mu}(\xi - \eta)) d\xi d\eta \right\} \times$$

$$\times \left\{ \int_0^{x_2} \int_0^{y_2} \cos(\sqrt{\mu}(\xi - \eta)) d\xi d\eta \right\} \frac{d\mu}{V(\lambda + \mu)\mu} d\lambda.$$

Спектр рассматриваемой задачи непрерывен и заполняет всю ось.

7°. Отметим, что разложение (4) может быть применено для нахождения по методу Фурье решений (обычных или обобщенных) задачи Коши, например, для уравнения $\partial \alpha / \partial t = iL[\alpha]$ ($\alpha = \alpha(x, t)$; $x \in E_n$, $t \geq 0$).

Институт математики
Академии наук УССР

Поступило
2 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Carleman, Ark. f. Math., Astr. och Fysik, 24, No. 11 (1934). ² А. Я. Повзнер, Матем. сборн., 32(74), № 1 (1953). ³ L. Gårding, C. R. du 12 Congrès des Math. Scandinaves, Lund, 1953. ⁴ F. E. Browder, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 40, No. 6 (1954). ⁵ И. М. Гельфанд, А. Г. Костюченко, ДАН, 103, № 3 (1955). ⁶ L. Schwartz, Théorie des distributions, 1, Paris, 1950. ⁷ F. Mautner, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 39, No. 1 (1953). ⁸ М. Г. Крейн, Укр. матем. журн., № 4 (1949).

С. И. ЗУХОВИЦКИЙ

ОБ ОДНОЙ МИНИМУМ-ЗАДАЧЕ В ПРОСТРАНСТВЕ НЕПРЕРЫВНЫХ
ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 25 I 1956)

Пусть E — линейное нормированное пространство и G — некоторое его подпространство. По известной теореме Хана — Банаха ⁽¹⁾, каждый линейный непрерывный функционал (л. н. функционал) $\varphi(x)$, определенный в G , может быть расширен на все пространство E с сохранением нормы, так что расширенный на все E л. н. функционал $f(x)$ будет минимальным л. н. функционалом (минимальным расширением $\varphi(x)$) в том смысле, что норма любого другого л. н. функционала, также являющегося расширением $\varphi(x)$ на все E , будет не меньше нормы функционала $f(x)$. Этот минимальный л. н. функционал может оказаться не единственным, и естественно искать общую характеристику всех этих минимальных л. н. функционалов. В такой постановке эта задача рассмотрена в недавно появившейся работе Рогозинского ⁽²⁾ для пространств числовых последовательностей l_p ($p \geq 1$) и c .

В предлагаемой заметке мы будем заниматься этой задачей для функционального пространства $C(a, b)$ действительных, непрерывных на сегменте $[a, b]$ функций $x(t)$ с нормой $\|x\| = \max_{a \leq t \leq b} |x(t)|$.

Теорема 1. Если л. н. функционал $\varphi(x)$, определенный в подпространстве $G \subset C(a, b)$, имеет максимальный элемент $X(t) \in G$, т. е. $\|X\| = 1$ и $\varphi(X) = \|\varphi\|$, то ядра $g(t)$ всех его минимальных расширений

$f(x) = \int_a^b x(t) dg(t)$ имеют одинаковую структуру в том смысле, что все $g(t)$ постоянны на одних и тех же интервалах из $[a, b]$, где $|X(t)| < 1$, и убывают в каждой точке одного и того же замкнутого множества $F^+ \subset [a, b]$, где $X(t) = +1$, и не возрастают в каждой точке одного и того же замкнутого множества $F^- \subset [a, b]$, где $X(t) = -1$.

Это следует из того, что если $X(t) \in G$ — максимальный элемент для л. н. функционала $\varphi(x)$, определенного в $G \subset C(a, b)$, то $X(t)$ будет также максимальным элементом для всех его минимальных расширений $f(x)$ на все пространство $C(a, b)$, так как все $f(x)$ совпадают с $\varphi(x)$ на G .

В том случае, когда G конечномерно, то существование в нем максимального элемента для $\varphi(x)$ очевидно. Если $x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t)$ — базис подпространства G , то каждый л. н. функционал $\varphi(x)$ в G полностью определяется своими значениями $\varphi(x_i) = c_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$) на элементах базиса. Нашу задачу можно в этом случае рассматривать как изучение л. н. функционала $f(x)$, определенного в $C(a, b)$, удовлетворяющего условиям $f(x_i) = c_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$) и имеющего минимальную норму ⁽³⁾. В нашей работе ⁽⁴⁾ показано что среди этих функционалов $f(x) =$

$\int_a^b x(t) dg(t)$ с минимальной нормой существует по крайней мере один $f_0(x)$, у которого ядро $g_0(t)$ является ступенчатой функцией, имеющей

не более чем n скачков, так что $f_0(x) = x(t_1)\omega(t_1) + x(t_2)\omega(t_2) + \dots + x(t_r)\omega(t_r)$, где $r \leq n$, а $\omega(t_i)$ — скачок $g_0(t)$ в точке $t_i \in [a, b]$ ($i = 1, 2, \dots, r$). Но, конечно, среди этих функционалов с минимальной нормой могут быть функционалы и с неступенчатыми ядрами.

В связи с этим приведем условие того, чтобы все минимальные ядра оказались ступенчатыми.

Теорема 2. Если максимальный элемент $X(t)$ л. н. функционала $\varphi(x)$, определенного в G , обладает тем свойством, что равенство $|X(t)| = 1$ имеет место лишь в конечном числе точек t_1, t_2, \dots, t_m сегмента $[a, b]$, то все ядра $g(t)$ минимальных расширений $\varphi(x)$ являются ступенчатыми функциями, имеющими скачки лишь в этих точках (но некоторые из этих точек могут не быть точками скачков для того или другого минимального ядра).

Как пример реализации такой возможности приведем n -мерное подпространство G , порожденное элементами t, t^2, \dots, t^n , у которого каждый элемент, значит и максимальный, имеет вид $a_1 t + a_2 t^2 + \dots + a_n t^n$, так что указанное в теореме условие выполнено, причем $m = n + 1$.

Для бесконечномерного подпространства $G \subset C(a, b)$, в частности для самого пространства $C(a, b)$, может и не существовать максимального элемента для данного л. н. функционала. Для формулировки условий существования максимального элемента у л. н. функционала в $C(a, b)$ нам потребуются такие определения: точка $t_0 \in [a, b]$ называется точкой постоянства функции $g(t)$, если существует интервал $(t_0 - \delta, t_0 + \delta)$, в котором $g(t) = g(t_0)$; точка t_0 называется точкой возрастания (убывания) функции $g(t)$, если она не является ее точкой постоянства и существует $\delta > 0$ такое, что она не убывает (не возрастает) на интервале $(t_0 - \delta, t_0 + \delta)$.

Теорема 3. Для того чтобы л. н. функционал $f(x) = \int_a^b x(t) dg(t)$, определенный в $C(a, b)$, имел в этом пространстве максимальный элемент $X(t)$, необходимо и достаточно, чтобы его ядро $g(t)$ удовлетворяло следующим условиям:

- 1) каждая точка сегмента $[a, b]$ является либо точкой возрастания, либо точкой убывания, либо точкой постоянства функции $g(t)$;
- 2) множества точек возрастания и убывания функции $g(t)$ замкнуты (и, очевидно, не пересекаются).

Таким образом, функция $g(t)$ не должна колебаться ни в одной точке сегмента $[a, b]$; более того, она не должна иметь собственных экстремумов внутри сегмента $[a, b]$.

Луцкий государственный педагогический институт
им. Леси Украинки

Поступило
24 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Банах, Курс функционального анализа, Киев, 1948, стр. 46. ² W. W. Rogosinski, Math. Zs., 63, 97 (1955). ³ Н. Ахиезер, М. Крейн, О некоторых вопросах теории моментов, 1938 (ст. М. Г. Крейн, L -проблема в абстрактном линейном нормированном пространстве). ⁴ С. И. Зуховицкий, Матем. сборн. КГУ, № 2 (1948).

Академик А. Н. КОЛМОГОРОВ

О НЕКОТОРЫХ АСИМПТОТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ВПОЛНЕ ОГРАНИЧЕННЫХ МЕТРИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВ

§ 1. Введение. Чтобы выделить из множества X конечной мощности N_X один определенный элемент x , достаточно задать $[\log N_X] + 1$ двоичных знаков ($\log N$ здесь и всюду далее — двоичный логарифм числа N). Поэтому можно считать $I_X = \log N_X$ мерой «количества информации», содержащейся в указании одного определенного элемента множества X . В случае бесконечных множеств X естественно рассмотреть способы приближенного задания их элементов. Проще всего предположить при этом, что X есть метрическое пространство.

Задание элемента $x \in X$ «с точностью до ε » можно понимать, например, одним из следующих двух способов:

а) в смысле указания элемента \tilde{x} из какого-либо стандартного множества $\tilde{X} \subseteq X$ с соблюдением условия $\rho(x, \tilde{x}) \leq \varepsilon$;

б) в смысле указания, что x принадлежит некоторому определенному множеству U из некоторого покрытия пространства X множествами с диаметрами $d(U) \leq \varepsilon$.

В соответствии с этим естественно ввести две функции $N_X^a(\varepsilon)$ и $N_X^{(b)}(\varepsilon)$, определенные для всех положительных ε :

а) $N_X^a(\varepsilon)$ равно наименьшей мощности « ε -сети», т. е. такого множества $\tilde{X} \subseteq X$, что любой элемент x пространства X находится на расстоянии $\leq \varepsilon$ от какого-либо элемента \tilde{x} множества \tilde{X} ;

б) $N_X^b(\varepsilon)$ равно наименьшей мощности покрытия пространства X множествами с диаметром $\leq \varepsilon$.

Некоторые построения, употребительные в теории передачи информации, делают естественным введение еще одной функции:

с) $N_X^c(\varepsilon)$ равно точной верхней грани мощностей множеств R , состоящих из точек, находящихся попарно на расстоянии $> \varepsilon$.

Относительно введенных выше функций $N_X(\varepsilon)$ легко доказывается следующая теорема:

Теорема 1. Для любого метрического пространства X

$$N_X^a(\varepsilon) \leq N_X^b(\varepsilon) \leq N_X^c(\varepsilon) \leq N_X^a\left(\frac{\varepsilon}{2}\right).$$

Из теоремы 1 вытекает, что три условия « $N_X^z(\varepsilon)$ конечно при любом положительном ε », $z = a, b, c$, равносильны друг другу. Пространства, удовлетворяющие этим условиям называются, как известно, вполне ограниченными. Далее функции $N_X(\varepsilon)$ рассматриваются только для бесконечных вполне ограниченных пространств. Из бесконечности пространства X вытекает, что

$$N_X^z(\varepsilon) \rightarrow \infty \quad \text{при } \varepsilon \rightarrow 0, \quad z = a, b, c.$$

При оценке трудности приближенного задания элемента из X «с точностью до ε » и возможности использования «хорошо различимых» (т. е. находящихся на расстоянии $> \varepsilon$) элементов $x \in X$ для фиксирования той или иной «информации» при малых ε основное значение имеет асимптотическое поведение при $\varepsilon \rightarrow 0$ функций $N_X(\varepsilon)$ и, особенно, функций $I_X(\varepsilon)$. Введем «сильную» и «слабую» эквивалентность положительных функций от ε :

$$\begin{aligned} f \asymp g, & \text{ если } \lim (f:g) = 1 \text{ при } \varepsilon \rightarrow 0; \\ f \asymp g, & \text{ если } \liminf (f:g) > 0 \text{ и } \limsup (f:g) < \infty \text{ при } \varepsilon \rightarrow 0 \end{aligned}$$

(обозначения из (1)). С точки зрения теории передачи информации основное значение имеет оценка $I_X(\varepsilon)$ с точностью до сильной эквивалентности. Оценки $I_X(\varepsilon)$ с точностью до слабой эквивалентности или лишь с точностью до эквивалентности $\log I_X(\varepsilon)$ должны рассматриваться как менее окончательные, но тоже могут иметь значительный интерес в тех случаях, когда они существенно проще или когда они достаточны для сравнения порядков роста функций $I_X(\varepsilon)$ и $I_{X'}(\varepsilon)$ двух пространств X и X' .

§ 2. Асимптотическое поведение функций $N_X(\varepsilon)$ для некоторых конкретных метрических пространств. В следующей таблице приведены некоторые известные ранее и найденные мною вновь оценки функций $N_X(\varepsilon)$. Все они верны для любой из трех функций N_X^a , N_X^b , N_X^c .

		1	2	3
		$N(\varepsilon)$	$\log N(\varepsilon) = I(\varepsilon)$	$\log \log N(\varepsilon) = \log I(\varepsilon)$
I	M^s	$\asymp \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^s$	$\asymp s \log \frac{1}{\varepsilon}$	$\asymp \log \log \frac{1}{\varepsilon}$
II	A^s		$\asymp \left(\log \frac{1}{\varepsilon}\right)^{s+1}$	$\asymp (s+1) \log \log \frac{1}{\varepsilon}$
III	$H_{p,\alpha}^s$		$\asymp \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\frac{s}{p+\alpha}}$	$\asymp \frac{s}{p+\alpha} \log \frac{1}{\varepsilon}$
IV	\mathfrak{H}_p^s			$\asymp \left(\log \frac{1}{\varepsilon}\right)^{s+1}$
V	$\mathfrak{H}_{p,\alpha;\beta}^s$			$\asymp \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\frac{s}{\beta(p+\alpha)}}$

Метрические пространства в таблице таковы:

I. M^s — ограниченное множество s -мерного евклидова пространства, имеющее хотя бы одну внутреннюю точку. Метрика на M^s евклидова.

II. A^s — множество всех однозначных аналитических функций $f(z)$ от s переменных $(z_1, \dots, z_s) = z$, заданных и ограниченных по абсолютной величине константой C_1 в ограниченной открытой области G комплексного s -мерного пространства. Метрика на A^s определена формулой

$$\rho(f, g) = \sup_{z \in Q} |f(z) - g(z)|,$$

где $Q \subset G$ — компакт, содержащий действительную окрестность $U^s(a, h) = \{z; |\operatorname{Re}(z_r - a_r)| < h, \operatorname{Im} z_r = \operatorname{Im} a_r, r = 1, \dots, s\}$, $h > 0$, точки $a \in G$.

III. $H_{p,\alpha}^s$ — множество всех определенных на s -мерном единичном кубе E^s действительных ограниченных по абсолютной величине константой

C_2 функций $f(x)$ от s действительных переменных $(z_1, \dots, z_s) = x$, у которых все частные производные $f^{(p)} = f_{x_{i_1} \dots x_{i_p}}$ порядка $p \geq 0$ существуют и удовлетворяют условию Гельдера

$$|f^{(p)}(x) - f^{(p)}(x')| \leq C_3 \sup_{1 \leq r \leq s} |x_r - x'_r|^\alpha, \quad 0 < \alpha \leq 1,$$

с некоторой фиксированной константой C_3 .

Метрика на $H_{p,\alpha}^s$ задается формулой

$$\rho(f, g) = \sup_{x \in E^s} |f(x) - g(x)|.$$

IV. \mathfrak{M}_β^s — множество всех определенных на A^s функционалов $\varphi(f)$ с комплексными значениями, подчиненных условию $|\varphi| \leq C_4$ и условию Гельдера

$$|\varphi(f) - \varphi(g)| \leq C_5 [\rho(p, g)]^\beta, \quad 0 < \beta \leq 1, \quad (1)$$

с некоторой фиксированной константой C_5 . Метрика на \mathfrak{M}_β^s задается формулой

$$\rho(\varphi, \psi) = \sup_f |\varphi(f) - \psi(f)|. \quad (2)$$

V. $\mathfrak{F}_{p,\alpha;\beta}^s$ — множество всех заданных на $H_{p,\alpha}^s$ функционалов $\varphi(f)$ с действительными значениями, подчиненных условию $|\varphi| \leq C_6$ и условию Гельдера вида (1) с константой C_7 . Метрика на $\mathfrak{F}_{p,\alpha;\beta}^s$ задается формулой (2).

Оценку I—1 можно считать хорошо известной (см., например, (2) для случая функции N^c). Оценка II—2, повидимому, новая. Она сохраняется и для многих других более узких классов аналитических функций. Оценка III—2 является усилением оценки III—3, которая была указана мною в (3). Оценки IV—3 и V—3 отражают лишь первые шаги в работе над выяснением количества информации, требующегося для приближенной фиксации общего вида (нелинейных) функционалов и операторов.

§ 3. Некоторые общие теоремы о функциях $N_X(\varepsilon)$.

Теорема 2. Если

$$X \subseteq \bigcup_{r=1}^s X_r, \quad (3)$$

то

$$N_X^z(\varepsilon) \leq \sum_{r=1}^s N_{X_r}^z(\varepsilon), \quad z = a, b, c. \quad (4)$$

Из неравенства (4) вытекает, что при любом конечном покрытии (3) пространства X его подмножествами X_r

$$N_X^z(\varepsilon) \asymp \sup_{1 \leq r \leq s} N_{X_r}^z(\varepsilon), \quad z = a, b, c, \quad (5)$$

т. е. что поведение функций $N_X^z(\varepsilon)$ с точностью до слабой эквивалентности определяется «локальными» свойствами пространства X .

В пространстве X^Y отображений $y = f(x)$ пространства X в пространство Y введем метрику

$$\rho(f, g) = \sup_{x \in X} \rho(f(x), g(x)).$$

Для любых $X' \subseteq X$ и $F \subseteq X^Y$ обозначим $F_{X'}$ совокупность тех отображений X' в Y , которые можно продолжить до отображений X в Y , принадлежащих F .

Теорема 3. При условии (3)

$$N_F^c(\varepsilon) \leq \prod_{r=1}^s N_{F_{X_r}}^c(\varepsilon). \quad (6)$$

Из неравенства (6) вытекает, что при любом конечном покрытии (3) пространства X его подмножествами X_r

$$I_F^c(\varepsilon) \asymp \sup_{1 \leq r \leq s} I_{F_{X_r}}^c(\varepsilon), \quad (7)$$

т. е. что поведение функции $I_F^c(\varepsilon)$ с точностью до слабой эквивалентности определяется «локальными» свойствами поведения функций $f \in F$.

Если Y конечно и состоит из s элементов, то X^Y превращается в s -ю степень X^s пространства X и из теоремы 3 получается теорема 4.

Теорема 4.

$$N_{X^s}^c(\varepsilon) \leq [N_X^c(\varepsilon)]^s. \quad (8)$$

Вместе с очевидным неравенством

$$N_X^c(\varepsilon) \leq N_{X^s}^c(\varepsilon)$$

неравенство (8) дает

$$I_{X^s}^c(\varepsilon) \asymp I_X^c(\varepsilon). \quad (9)$$

Таким образом, возведение пространства в конечную степень не меняет поведения функции $I_X^c(\varepsilon)$ с точностью до слабой эквивалентности.

Поступило
5 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Bourbaki, Elements de Mathématiques, 1-ère partie, livre IV, ch. V, 1951.
² L. Pontrjagin, L. Schnirelmann, Ann. of Math., 23, 156 (1932). ³ А. Н. Колмогоров, Усп. матем. наук, 10, в. 1 (63), 192 (1955).

Р. В. ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ

О КОЛЕБАТЕЛЬНОСТИ РЕШЕНИЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ $u'' = f(u, u', t)$

(Представлено академиком В. И. Смирновым 19 I 1956)

1. Предполагается, что все рассматриваемые в этой статье числа и функции принимают вещественные значения. Кроме того предполагается, что функции $f(u, u', t)$, $g(u, u', t)$, $\psi(u, u', t)$ непрерывны при $-\infty < u < \infty$, $-\infty < u' < \infty$, $a < t < \infty$; функция $\varphi(u, t)$ непрерывна при $-\infty < u < \infty$, $a < t < \infty$; функция $L(u)$ непрерывна при $-\infty < u < \infty$; функции $p(t)$, $q(t)$ непрерывны при $a < t < \infty$. Здесь a есть число или символ $-\infty$.

2. Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$u'' = f(u, u', t). \quad (1)$$

Каждое решение $u(t)$ уравнения (1) мыслится продолженным на максимальный возможный интервал $\bar{T} < t < T$, где $a \leq \bar{T}$, $T \leq \infty$, причем решение $u(t)$ называется правильным, если $T = \infty$.

Заметим прежде всего, что если решение $u(t)$ уравнения (1) существует на конечном промежутке $T_1 \leq t \leq T_2$ и не обращается в нуль одновременно со своей производной на этом промежутке, то решение $u(t)$ имеет не более чем конечное число нулей на промежутке $[T_1, T_2]$.

Правильное решение уравнения (1) назовем колебательным, если оно имеет такую последовательность нулей $\{t_n\}_{n=1}^{\infty}$, что $t_n \rightarrow \infty$ при $n \rightarrow \infty$. Уравнение (1) назовем колебательным, если все его решения правильные и колебательные.

Предположим теперь, что $u(t)$ — неправильное решение, т. е. $u(t)$ существует при $t < T$ ($T < \infty$) и непродолжимо при $t \geq T$. Неправильное решение $u(t)$ назовем колебательным, если оно имеет такую последовательность нулей $\{t_n\}_{n=1}^{\infty}$, что $t_n \rightarrow T - 0$ при $n \rightarrow \infty$.

3. Рассмотрим кроме уравнения (1) еще уравнение

$$v'' = g(v, v', t). \quad (2)$$

Теорема 1. Пусть выполнены следующие условия: 1) справедливо неравенство

$$\frac{f(u, u', t)}{u} < \frac{g(v, v', t)}{v},$$

если $a < t < \infty$, $0 < |u| \leq |v|$ (причем u, v одного знака), $|u'| \leq |v'|$; 2) $u(t)$, $v(t)$ — решения уравнений (1), (2), соответственно, существующие при $T_1 < t < T_2$, причем $u(t) \neq 0$ на этом промежутке, и такие, что при некотором t_0 , $T_1 < t_0 < T_2$, справедливы равенства: $u(t_0) = v(t_0)$, $u'(t_0) = v'(t_0)$.

Тогда справедливо неравенство

$$|u(t)| < |v(t)| \quad \text{при } T_1 < t < T_2, \quad t \neq t_0.$$

Следствие 1. Пусть выполнено условие 1) теоремы 1, все неправ-

вильные решения уравнения (2) (разумеется, если они существуют) колебательные и для всякого $r > 0$ справедливо неравенство

$$\sup_{\sqrt{u^2+t^2} < r} |f(u, u', t)| < \infty.$$

Тогда всякое неправильное решение уравнения (1) колебательное.

Следствие 2. Если существует такая функция $p(t)$, что

$$p(t) < \frac{f(u, u', t)}{u} \quad \text{при } u \neq 0, \quad a < t < \infty,$$

то уравнение (1) не имеет неправильных колебательных решений.

Следствие 3. Если существуют такие функции $p(t)$, $q(t)$, что

$$p(t) < \frac{f(u, u', t)}{u} < q(t) \quad \text{при } u \neq 0, \quad a < t < \infty,$$

то все решения уравнения (1) существуют при $a < t < \infty$.

Следствие 4. Если выполнено условие 1) теоремы 1 и все решения уравнения (2) колебательные, то все правильные решения уравнения (1) колебательные.

Следствие 5. Пусть выполнено условие 1) теоремы 1, каждое решение уравнения (1) существует при $a < t < \infty$ и каждое $\neq 0$ решение уравнения (1) имеет не более одного нуля при $a < t < \infty$ и пусть $v(t)$ — решение уравнения (2). Тогда из того, что $v(t_1) = v(t_2) = 0$, где $a < t_1 < t_2$, следует, что $v(t) = 0$ при $t_1 \leq t \leq t_2$.

Следствие 6. Пусть справедливо неравенство

$$0 < \frac{f(u, u', t)}{u} \quad \text{при } u \neq 0$$

и $u(t)$ — решение уравнения (1). Тогда из того, что $u'(t_1) = u'(t_2) = 0$, где $a < t_1 < t_2$, следует, что $u(t) = 0$ при $t_1 \leq t \leq t_2$. Кроме того, если выражение $u(t_0) + u'(t_0)(t - t_0)$ не обращается в нуль при $t \geq t_0$, то справедливо неравенство

$$|u(t)| > |u(t_0) + u'(t_0)(t - t_0)| \quad \text{при } t > t_0.$$

Следствие 7. Если выполнены условия следствия 3, то из колебательности уравнения

$$u'' = uq(t), \quad a < t < \infty,$$

следует колебательность уравнения (1), а из того, что всякое $\neq 0$ решение уравнения

$$u'' = up(t), \quad a < t < \infty,$$

имеет не более одного нуля при $t > a$, следует, что всякое решение $u(t)$ уравнения (1) существует при $a < t < \infty$, и если $u(t_1) = u(t_2) = 0$, где $a < t_1 < t_2$, то $u(t) = 0$ при $t_1 \leq t \leq t_2$.

4. Рассмотрим теперь уравнение

$$u'' + u\varphi(u, t) = 0, \quad a < t < \infty. \quad (3)$$

Теорема 2. Пусть функция $\varphi(u, t)$ положительна при $u \neq 0$, возрастает с ростом $|u|$ и кроме того выполнено по крайней мере одно из следующих двух условий: 1) для всякого $u_0 \neq 0$ уравнение

$$u'' + u\varphi(u_0, t) = 0, \quad a < t < \infty,$$

колебательное; 2) для всякого $u_0 \neq 0$

$$\int_{a+1}^{\infty} dz \int_z^{\infty} \varphi(u_0, t) dt = \infty$$

и существует такое $c \neq 0$, что уравнение

$$u'' + u\varphi(c, t) = 0, \quad a < t < \infty,$$

колебательное.

Тогда все решения уравнения (3) колебательные.

Рассмотрим уравнение

$$u'' + L(u)p(t) = 0, \quad a < t < \infty. \quad (4)$$

Воспользовавшись теоремой 2 и теоремой Винтнера ⁽¹⁾ о колебательности уравнения $u'' + up(t) = 0$, получаем:

Следствие 1. Если функция $\frac{L(u)}{u}$ положительна при $u \neq 0$ и возрастает с ростом $|u|$, а функция $p(t)$ положительна при $a < t < \infty$ и

$$\int_{a+1}^{\infty} p(t) dt = \infty,$$

то все решения уравнения (4) колебательные.

Воспользовавшись теоремой Кнезера ⁽²⁾ о колебательности уравнения $u'' + up(t) = 0$, получаем:

Следствие 2. Если функция $\frac{L(u)}{u}$ положительна при $u \neq 0$, возрастает с ростом $|u|$, причем

$$\lim_{|u| \rightarrow \infty} \frac{L(u)}{u} > \frac{1}{4}$$

кроме того справедливо неравенство

$$p(t) \geq \frac{1}{t^2}, \quad a < t < \infty,$$

то все решения уравнения (4) колебательные.

Частным случаем следствия 2 является известный результат ⁽³⁾ о колебательности правильных решений уравнения Эмдена — Фаулера

$$u'' + u^n t^\alpha = 0, \quad 0 < t < \infty,$$

при $n > 1$, $n = \frac{p}{q}$, где p, q — нечетные числа, $\alpha \geq -2$.

5. Рассмотрим теперь уравнение

$$u'' + u[\varphi(u, t) + \psi(u, u', t)] = 0, \quad a < t < \infty. \quad (5)$$

Соединение теорем 1 и 2 приводит к следующей теореме.

Теорема 3. Если функция $\varphi(u, t)$ удовлетворяет условиям теоремы 2, а функция $\psi(u, u', t)$ положительна при $u \neq 0$ и для всякого $r > 0$ справедливо неравенство

$$\sup_{\sqrt{u^2 + t^2} < r} |\psi(u, u', t)| < \infty,$$

то все решения уравнения (5) колебательные.

Поступило
16 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Wintner, Quart. Appl. Math., 7, 115 (1949). ² A. Kneser, Math. Ann., 2, 409 (1893). ³ Р. Беллман, Теория устойчивости решений дифференциальных уравнений, ИЛ, 1954.

А. Г. ПОСТНИКОВ

АДДИТИВНЫЕ ЗАДАЧИ С РАСТУЩИМ ЧИСЛОМ СЛАГАЕМЫХ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 17 I 1956)

Теорема 1. Пусть $r_{n,p}(N)$ — число решений диофантова уравнения

$$x_1 + x_2 + \dots + x_n = N \quad (1)$$

в числах $0 \leq x_i \leq p$, $i = 1, 2, \dots, n$. Существует такая постоянная K , что для числа решений уравнения (1) в числах $0 \leq x_i \leq p \leq \frac{K^n}{n}$ равномерно относительно целых N имеет место формула

$$r_{n,p}(N) = \frac{(p+1)^n}{\sqrt{\pi n \frac{p^2+2p}{6}}} \exp \left[-\frac{\left(N - n \frac{p}{2}\right)^2}{n \frac{p^2+2p}{6}} \right] + O\left(\frac{(p+1)^{n-1}}{n}\right). \quad (2)$$

Теорема 2. Пусть $r_{n,p}(N)$ — число решений диофантова уравнения

$$x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 = N \quad (3)$$

в числах $0 \leq x_i \leq p \leq K^n$, $i = 1, 2, \dots, n$; K — некоторая константа > 1 . Равномерно относительно целых N имеет место асимптотическая формула

$$r_{n,p}(N) = \frac{(p+1)^n}{\sqrt{\pi n \frac{p(p+1)(2p+1)(8p-3)}{90}}} \exp \left[-\frac{\left(N - n \frac{p(2p+1)}{6}\right)^2}{n \frac{p(p+2)(2p+1)(8p-3)}{90}} \right] + O\left(\frac{(p+1)^{n-2}}{n}\right). \quad (4)$$

Обе задачи могут быть сформулированы как задачи о сложении независимых случайных величин (специального вида). Для решения применяется локальная предельная теорема теории вероятностей ⁽¹⁾ и оценки тригонометрических сумм $\sum_{x=0}^p e^{2\pi i \alpha x}$ и $\sum_{x=0}^p e^{2\pi i \alpha x^2}$.

Автор благодарит С. Б. Стечкина за ценную консультацию.

Математический институт
им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
12 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. В. Гнеденко, Курс теории вероятностей, 1954, стр. 250.

Член-корреспондент АН СССР А. Н. ТИХОНОВ и А. А. САМАРСКИЙ

О РАЗНОСТНЫХ СХЕМАХ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ С РАЗРЫВНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

1. Различные конечноразностные схемы, пригодные для решения определенного типа дифференциальных уравнений, могут различаться как по порядку точности, так и в смысле применимости в зависимости от класса коэффициентов этих уравнений. Автоматизация вычислений, связанная с использованием машин, ставит вопрос о выборе «наилучших» разностных схем, обладающих как максимальной точностью, так и применимостью в возможно более широком классе коэффициентов. Так например, желательно, чтобы одна и та же разностная схема позволяла решать задачи для дифференциальных уравнений как в случае непрерывных, так и в случае разрывных коэффициентов, без явного выделения точек разрыва.

Рассмотрим ряд относящихся сюда вопросов на примере следующей краевой задачи:

$$L^{(k)}y = \frac{d}{dx} \left[k(x) \frac{dy}{dx} \right] = -f(x) \quad (0 < x < l); \quad y(0) = y'(l) = 0 \quad (1)$$

в классе кусочно-непрерывных коэффициентов $k(x) \geq k_0 > 0$.

2. Будем рассматривать трехточечную разностную схему

$$L_h^{(k_i)} y_i = \frac{1}{h^2} (A_i y_{i-1} + C_i y_i + B_i y_{i+1}) = -f_i, \quad f_i = f(x_i), \quad (2)$$

где A_i , B_i и C_i являются функциями величин $k_{i-1} = k(x_{i-1})$, $k_i = k(x_i)$, $k_{i+1} = k(x_{i+1})$, а h — шаг равномерной сетки.

Будем обозначать: C_p — класс функций, имеющих p непрерывных производных в интервале $(0, l)$; Q_p — класс функций, кусочно-непрерывных и имеющих кусочно-непрерывные производные до p -го порядка в интервале $(0, l)$. Будем считать, что $f \in C_1$.

Определение 1. Разностную схему будем называть однородной, если $A_i = A(k_{i-1}, k_i, k_{i+1})$, $C_i = C(k_{i-1}, k_i, k_{i+1})$, $B_i = B(k_{i-1}, k_i, k_{i+1})$. Иными словами, для однородной схемы вычисление коэффициентов A_i , B_i и C_i происходит во всех точках по единому закону.

Определение 2. Трехточечную однородную разностную схему будем называть линейной, если функции $A(\alpha, \beta, \gamma)$, $B(\alpha, \beta, \gamma)$, $C(\alpha, \beta, \gamma)$ линейны относительно своих аргументов, т. е.

$$A = a_{-1}\alpha + a_0\beta + a_1\gamma, \quad B = b_{-1}\alpha + b_0\beta + b_1\gamma, \quad C = c_{-1}\alpha + c_0\beta + c_1\gamma, \quad (3)$$

где a_s , b_s ($s = -1, 0, 1$) — постоянные числа.

В этой заметке мы ограничимся изучением только линейных однородных схем.

Определение 3. Пусть Ly — некоторый дифференциальный оператор m -го порядка, а $L_h y_i$ — некоторый разностный оператор, определенный для всякого значения $h \leq h_0$. Будем говорить, что разностный оператор $L_h y_i$ имеет в точке x_i локальный порядок точности, равный n ,

если разность $L_h y_i - (Ly)_i = O(h^n)$, где $y(x)$ — произвольная функция, имеющая $(n+m)$ -ю непрерывную производную.

Определение 4. Разностная схема $L_h^{(k_i)} y_i$ для дифференциального оператора (1) имеет порядок n , если для всякой функции $k(x)$ из класса C_{n+1} ($n=1, 2$) соответствующий разностный оператор $L_h y_i$ имеет n -й локальный порядок точности.

Определение 5. Разностная схема называется безавостной, если краевая задача для нее разрешима при любом заданном шаге h , любых значениях коэффициентов и любой правой части уравнения.

Если разностная схема не удовлетворяет такому условию, то при машинном счете для этого значения h и этих коэффициентов и правой части будет иметь место аварийный останов машины («авост»). Так как наличие машинного авоста, вызванное неудачным выбором шага h , не означает неразрешимости краевой задачи для дифференциального уравнения, то такой авост естественно назвать схемным авостом.

3. Рассмотрим схему (2) для $k(x) \in C_2$ и потребуем, чтобы она имела первый порядок точности:

$$L_h y = Ly + O(h) = ky'' + k'y' + O(h). \quad (4)$$

Разлагая $y(x)$ в окрестности $x = x_i$, получим

$$L_h^{(k_i)} y_i = \frac{A_i + C_i + B_i}{h^2} y_i + \frac{B_i - A_i}{h} y'_i + \frac{B_i + A_i}{2} y''_i + O(h). \quad (5)$$

Сравнение с (4) дает

$$A_i + C_i + B_i = O(h^3), \quad B_i - A_i = k'_i h + O(h^2), \quad B_i + A_i = 2k_i + O(h). \quad (6)$$

Отсюда следует, что

$$\alpha_i = A_i / B_i = 1 - hk'_i / k_i + O(h^2). \quad (7)$$

Для линейных схем отсюда также получаем

$$C_i = -(A_i + B_i), \quad (8)$$

$$a_{-1} + a_0 + a_1 = 1, \quad b_{-1} + b_0 + b_1 = 1, \quad (b_1 - b_{-1}) - (a_1 - a_{-1}) = 1. \quad (9)$$

4. Пусть ξ — точка разрыва функции $k(x)$ из класса Q_2 и $k(\xi - 0) = k_{\pi} \neq k_n = k(\xi + 0)$. Решение уравнения (1) $y = \tilde{y}(x)$ удовлетворяет при $x = \xi$ условиям сопряжения

$$\tilde{y}_{\pi} = \tilde{y}_n = \tilde{y}(\xi), \quad k_{\pi} \tilde{y}'_{\pi} = k_n \tilde{y}'_n = \omega.$$

Разлагая $\tilde{y}(x)$ и $k(x)$ в окрестности точки $x = \xi = x_n + \theta h$ ($0 < \theta < 1$), получим:

$$L_h \tilde{y}_n = (L\tilde{y})_n + \frac{R_n}{h}, \quad L_h \tilde{y}_{n+1} = (L\tilde{y})_{n+1} + \frac{R_{n+1}}{h}, \quad (10)$$

$$R_n = \left[B_n \frac{(1-\theta)k_{\pi} + \theta k_n}{k_{\pi} k_n} - \frac{A_n}{k_n} \right] \omega + O(h), \quad (11)$$

$$R_{n+1} = \left[\frac{B_{n+1}}{k_n} - A_{n+1} \frac{(1-\theta)k_{\pi} + \theta k_n}{k_{\pi} k_n} \right] \omega + O(h).$$

Если в окрестности точки ξ при $|\xi - x| < \varepsilon_0$, где $\varepsilon_0 > 0$ — любое число, не содержится других точек разрыва и $f(x)$ дифференцируема, то для схемы 1-го порядка точности разность $z_i = y_i - \tilde{y}_i$ удовлетворяет уравнениям

$$B_i r_{i+1} = A_i r_i - \varphi_i, \quad r_i = z_i - z_{i-1},$$

$$\varphi_i = \varphi_n \delta_{i,n} + \varphi_{n+1} \delta_{i,n+1} + O(h^3); \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j; \end{cases} \quad \varphi_n = O(h), \varphi_{n+1} = O(h). \quad (12)$$

5. Лемма. Пусть ξ — некоторая фиксированная точка интервала $[0, 1]$ и $z_i = y_i - y_i$ удовлетворяет условиям (12) для любого шага h , причем $x_n < \xi < x_{n+1}$. Для сходимости любой последовательности решений y_i^h разностного уравнения $L_h y_i = -f_i$ к решению \tilde{y}_i дифференциального уравнения (1) в некотором интервале $|\xi - x| < \varepsilon_0$ ($\varepsilon_0 > 0$) необходимо выполнение условия

$$\Delta_n = A_{n+1} \varphi_n + B_n \varphi_{n+1} = o(h), \quad (13)$$

где $o(h) \rightarrow 0$ при $h \rightarrow 0$ быстрее, чем первая степень h .

Полагая в условии (13) $\varphi_n = R_n h$, $\varphi_{n+1} = R_{n+1} h$ и пользуясь для R_n и R_{n+1} формулой (11), получаем необходимое δ -условие сходимости разностной схемы в точке разрыва:

$$\delta_n = \frac{B_n B_{n+1}}{k_n} - \frac{A_n A_{n+1}}{k_{n+1}} = O(h). \quad (\delta)$$

6. Для линейных схем 1-го порядка из δ -условия получаем 4 уравнения для a_k и b_k ($k = -1, 0, 1$), решая которые совместно с уравнениями (9), приходим к следующим 4 семействам схем:

- I. $A_i = (1 - a_0) k_{i-1} + a_0 k_i$, $B_i = (1 - a_0) k_i + a_0 k_{i+1} = A_{i+1}$.
- II. $A_i = (1 - a_0) k_{i-1} + a_0 k_i$, $B_i = (1 - a_0) k_{i-1} - (1 - a_0) k_i + k_{i+1}$.
- III. $A_i = k_{i-1} + a_0 k_i - a_0 k_{i+1}$, $B_i = (1 + a_0) k_i - a_0 k_{i+1}$.
- IV. $A_i = k_{i-1} + a_0 k_i - a_0 k_{i+1}$, $B_i = (1 + a_0) k_{i-1} - (1 + a_0) k_i + k_{i+1}$.

7. Условие безавзвешности, предъявляемое нами к разностным схемам, означает, что $A_i \neq 0$ и $B_i \neq 0$ при любых значениях $\{k_i\}$. В самом деле, рассмотрим краевую задачу $y_0 = 0$, $r_{N+1} = y_{N+1} - y_N = 0$ и предположим, что n — наибольший номер, при котором $A_n = 0$. Если $B_i \neq 0$ для $i \geq n$, то можно написать:

$$r_{N+1} = -\bar{f}_{n+1} h^2 \prod_{m=n+1}^N \alpha_m - \sum_{k=n+1}^{N-1} h^2 \bar{f}_k \prod_{m=k+1}^N \alpha_m - \bar{f}_N h^2 \quad (\bar{f}_i = f_i / B_i).$$

Полагая $f_i = 0$ для $n+1 \leq i < N$, а $\bar{f}_N \neq 0$, получим $r_{N+1} \neq 0$, т. е. разностная краевая задача неразрешима. Если $B_m = 0$ при $m > n$, то аналогичное рассуждение также приводит к противоречию. Если $B_n = 0$, то аналогичные рассуждения следует провести для задачи $r_1 = 0$, $y_{N+1} = 0$.

Для линейных однородных схем требование безавзвешности означает неотрицательность a_s и b_s ($s = -1, 0, 1$).

8. Нетрудно видеть, что из четырех схем, полученных в п. 6, только первая схема $A_i = (1 - a_0) k_{i-1} + a_0 k_i$, $B_i = A_{i+1}$ при $0 \leq a_0 \leq 1$ является безавзвешной.

Если $B_i = A_{i+1}$, то такую разностную схему будем называть консервативной. Для консервативной схемы можно ввести понятие потока $\omega_{i-1/2} = -A_i (y_i - y_{i-1}) / h$, относимого к «полуцелой» точке $x = x_{i-1/2}$, и записать разностное уравнение в виде

$$\omega_{i-1/2} - \omega_{i+1/2} = -q_i, \quad q_i = f_i h. \quad (14)$$

Если уравнение (14) интерпретировать как некий «закон сохранения» для интервала $(x_{i-1/2}, x_{i+1/2})$, означающий, что разность потоков равна источнику q_i , то для консервативной схемы закон сохранения для любого интервала $(x_{m-1/2}, x_{n+1/2})$ имеет вид

$$\omega_{m-1/2} - \omega_{n+1/2} = - \sum_{i=m}^n q_i.$$

Формулу $w_{i-1/2} = A_i (y_{i-1} - y_i) / h$ следует рассматривать как интерполяционную формулу для вычисления потока $w = -ky'$ при $x = x_{i-1/2}$.

Нетрудно заметить, что всякая консервативная схема 1-го или 2-го порядка точности удовлетворяет δ -условию.

Если точки разрыва $k(x)$ являются узловыми точками разностной сетки, то формулы для A_i и B_i следует брать в виде

$$A_i = (1 - a_0) k_{i-1, n} + a_0 k_{i, n}, \quad B_i = (1 - a_0) k_{i, n} + a_0 k_{i+1, n} = A_{i+1}.$$

9. Теорема 1. Пусть $L_h^{(k_i)} y_i$ — однородная, линейная, трехточечная разностная схема, удовлетворяющая требованию безавоности, необходимому δ -условию сходимости на разрыве. Тогда:

1) если она имеет 1-й порядок точности, то она принадлежит однопараметрическому семейству консервативных разностных схем:

$$A_i = (1 - a_0) k_{i-1} + a_0 k_i, \quad B_i = A_{i+1}, \quad 0 \leq a_0 \leq 1; \quad (15)$$

2) если она имеет 2-й порядок точности, то она определена однозначно:

$$A_i = 0,5 (k_{i-1} + k_i), \quad B_i = A_{i+1} \quad (a_0 = 0,5). \quad (15')$$

Теорема 2. Решение разностной краевой задачи

$$L_h y_i = \frac{1}{h} (w_{i-1/2} - w_{i+1/2}) = -f_i, \quad w_{i-1/2} = A_i (y_{i-1} - y_i), \quad y_0 = 0, \quad w_{N+1/2} = 0,$$

$$A_i = (1 - a_0) k_{i-1} + a_0 k_i \quad (0 \leq a_0 \leq 1)$$

сходится к решению краевой задачи (1), если коэффициент $k(x) \in Q_1$.

Если $k(x) \in Q_2$, то

$$z_i = y_i - \tilde{y}_i = O(h).$$

Аналогичные теоремы имеют место и для линейных краевых условий других типов.

Поступило
24 I 1956

С. А. ЧУНИХИН

П-ФАКТОРИЗАЦИИ КОНЕЧНЫХ ГРУПП

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 17 I 1956)

§ 1. В настоящей работе вводится и в основных своих чертах изучается факторизация конечных групп, связанная определенным образом с некоторым заданным непустым множеством простых чисел Π . Такого рода факторизацию мы называем Π -факторизацией. При этом показывается, что в схему Π -факторизации укладываются как общая факторизация конечных групп, предложенная нами в работе ⁽¹⁾, так и стоявшая до этих пор особняком факторизация Π -отделимых групп нашей работы ⁽²⁾.

§ 2. Определение 1. Пусть Π — некоторое непустое множество простых чисел. Целое число n назовем Π -простым, если n не делится ни на одно простое число из Π . Если же имеет место противное, то число n назовем Π -составным.

Два целых числа n_1 и n_2 назовем Π -взаимно-простыми, если их общий наибольший делитель является Π -простым числом.

Делитель d целого числа n назовем Π -делителем n , если $d = 1$ или если все простые делители d входят в Π . Наибольший Π -делитель числа n будем обозначать через n' . Очевидно, что $(n', n/n') = 1$.

Пусть теперь M — некоторая конечная непустая последовательность целых положительных чисел, среди которых могут быть и равные. Если такие равные числа занимают в последовательности M различные положения, то как элементы этой последовательности они будут считаться нами различными. Поэтому M будет являться множеством различных элементов. Очевидно, что M распадается на подпоследовательность M_0 Π -простых и подпоследовательность N Π -составных элементов (одно из множеств M_0 и N может оказаться, в частности, пустым).

Рассмотрим сначала случай, когда N — непустое. Тогда по отношению к N можно использовать следующее определение.

Определение 2. Пусть даны числа n_1 и n_2 , каждое из которых, взятое отдельно, является элементом N (поэтому они могут быть равными и тогда, когда среди элементов N нет арифметически равных). Если при этом из чисел, каждое из которых, взятое отдельно, входит в N , можно образовать такую новую конечную последовательность $S_{n_1}^{n_2}$, что ее первым членом будет n_1 , а последним — число n_2 , и каждые два соседних члена которой не будут Π -взаимно-простыми, то элемент n_1 из N назовем Π -связанным с элементом n_2 из N или же скажем, что число n_1 Π -связано с числом n_2 в последовательности чисел N . Последовательность $S_{n_1}^{n_2}$ назовем Π -связывающей цепью элементов n_1 и n_2 .

Очевидно, что введенное нами свойство Π -связанности Π -составных чисел рефлексивно, симметрично и транзитивно. Следовательно, по отношению к нему последовательность N распадается на попарно не пересекающиеся классы $M_1, M_2, \dots, M_k, k \geq 1$, Π -связанных элементов. Так будет при N непустом. Если же N пусто, то вышеуказанные классы не существуют, т. е. тогда $k = 0$.

Из сказанного вытекает, что всегда

$$M = M_0 + M_1 + \dots + M_k, \quad k \geq 0,$$

причем слагаемые попарно не пересекаются.

Пусть теперь A — некоторая произвольная (пустая или непустая) подпоследовательность последовательности M . Введем тогда следующее определение.

Определение 3. Если A — непустое множество, то через \bar{A} обозначим произведение всех его элементов (в частности, если A содержит только один элемент a , то $\bar{A} = a$). Если же A является пустым, то положим, по определению, $\bar{A} = 1$. Число \bar{A} назовем блоком множества A .

В дальнейшем мы будем применять еще следующие обозначения:

$$\bar{M}_0 = m_0, \bar{M}_1 = m_1, \dots, \bar{M}_k = m_k.$$

Определение 4. Множества M_0, M_1, \dots, M_k и их блоки m_0, m_1, \dots, m_k назовем, соответственно, Π -классами и Π -блоками последовательности M . При этом M_0 и m_0 назовем, соответственно, нейтральным Π -классом и нейтральным Π -блоком M .

Наибольшие Π -делители $m'_0 = 1, m'_1, \dots, m'_k$ соответственно чисел m_0, m_1, \dots, m_k назовем приведенными Π -блоками M . Совокупность множеств M_0, M_1, \dots, M_k назовем системой Π -классов, а совокупность чисел m_0, m_1, \dots, m_k и совокупность чисел m'_0, m'_1, \dots, m'_k назовем, соответственно, системой Π -блоков и системой приведенных Π -блоков множества M .

§ 3. Применим теперь введенные выше понятия к последовательности M всех индексов некоторого композиционного ряда конечной группы \mathfrak{G} порядка $g \geq 1$.

В силу теоремы Жордана — Гёльдера последовательность всех индексов какого-либо другого композиционного ряда группы \mathfrak{G} может отличаться от последовательности M лишь иным упорядочением элементов; рассматриваемые же как множества различных элементов эти обе последовательности будут одинаковыми. Вследствие этого становится возможным следующее определение.

Определение 5. Системы Π -классов, Π -блоков и приведенных Π -блоков множества M назовем, соответственно, системами Π -композиционных классов, Π -композиционных блоков и приведенных Π -композиционных блоков группы \mathfrak{G} .

Очевидно, что $g = m_0 m_1 \dots m_k$. Нетрудно также убедиться, что $(m'_i, g / m'_i) = 1$, где $i = 0, 1, \dots, k$.

Определение 6. Делитель h порядка g группы \mathfrak{G} назовем Π -цельноблочным (приведенным Π -цельноблочным), если он является Π -композиционным блоком (приведенным Π -композиционным блоком) или произведением нескольких различных Π -композиционных блоков (приведенных Π -композиционных блоков).

Произведение $t = m'_0 m'_1 \dots m'_k$ назовем Π -ядром группы \mathfrak{G} .

Π -ядро группы \mathfrak{G} является, как легко показать, наибольшим Π -делителем порядка \mathfrak{G} .

Приведем теперь полученные нами результаты.

Теорема 1. Если h является некоторым Π -цельноблочным делителем порядка g группы \mathfrak{G} , то \mathfrak{G} имеет по крайней мере одну подгруппу порядка hs , где s — некоторый Π -простой делитель числа g .

Теорема 2. Пусть t является Π -ядром группы \mathfrak{G} порядка g . Тогда всякому представлению числа t в виде произведения $t = h_1 h_2 \dots h_t$, $t \geq 1$, где каждый из множителей h_1, h_2, \dots, h_t является приведенным Π -цельноблочным делителем порядка g группы \mathfrak{G} , соответствует пред-

ставление \mathfrak{G} в виде произведения $\mathfrak{G} = \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \dots \mathfrak{H}_t$, где $\mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2, \dots, \mathfrak{H}_t$ — некоторые такие подгруппы \mathfrak{G} , что наибольшими Π -делителями их порядков будут, соответственно, числа h_1, h_2, \dots, h_t , а произведение всех подгрупп $\mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2, \dots, \mathfrak{H}_t$ будет оставаться равным \mathfrak{G} и при любом другом расположении этих множителей.

§ 4. Предположим теперь, что в качестве множества Π взята совокупность всех различных простых делителей порядка группы. Тогда каждый приведенный Π -композиционный блок группы совпадает с соответствующим ему Π -композиционным блоком группы, а все эти последние блоки превратятся в композиционные блоки группы, введенные нами в работе ⁽¹⁾. При этом единственным Π -простым делителем порядка группы будет, очевидно, 1. Вследствие всего этого теоремы 1 и 2 настоящей работы превратятся в соответствующие им результаты работы ⁽¹⁾.

Рассмотрим еще второй случай, когда множество Π таково, что группа является Π -отделимой. Учитывая тогда определение Π -отделимой группы, видим, что Π -связанными будут те и только те индексы композиционного ряда группы, которые делятся на некоторое одно и то же простое число $p \in \Pi$. Отсюда вытекает, что каждый приведенный Π -композиционный блок Π -отделимой группы \mathfrak{G} порядка g есть наивысшая делящая g степень некоторого простого числа, входящего в Π . В этом случае из теоремы 2 настоящей работы непосредственно вытекают теоремы 1 и 2 работы ⁽²⁾.

Белорусский институт
инженеров железнодорожного транспорта

Поступило
9 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. А. Ч у н и х и н, ДАН, 97, № 6, 977 (1954). ² С. А. Ч у н и х и н, ДАН, 95, № 4, 725 (1954).

А. Б. ШИДЛОВСКИЙ

ОБ АЛГЕБРАИЧЕСКОЙ НЕЗАВИСИМОСТИ ТРАНСЦЕНДЕНТНЫХ ЧИСЕЛ ОДНОГО КЛАССА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 24 I 1956)

В статьях ⁽¹⁻⁵⁾ мною рассматривались вопросы трансцендентности и алгебраической независимости значений в алгебраических точках совокупности E -функций*, удовлетворяющих линейным дифференциальным уравнениям с полиномиальными коэффициентами. Эти исследования являются развитием и обобщением идей и результатов Зигеля ^(6,7). Основными теоремами из статей ^(4,5) вопрос о трансцендентности и алгебраической независимости значений в алгебраических точках упомянутых выше функций решен до конца. Доказано, что всякая E -функция, удовлетворяющая линейному дифференциальному уравнению с полиномиальными коэффициентами, в любой алгебраической точке, отличной от нуля и нулей коэффициента при старшей производной в дифференциальном уравнении, принимает трансцендентное значение. Для алгебраической независимости значений совокупности E -функций, которая либо сама, либо с некоторыми другими E -функциями образует решение системы линейных дифференциальных уравнений первого порядка, коэффициенты которых рациональные функции, в любой алгебраической точке, отличной от нуля и полюсов коэффициентов системы дифференциальных уравнений, необходимо и достаточно, чтобы эта совокупность E -функций была алгебраически независима над полем рациональных функций.

В работе ⁽⁴⁾ указан достаточно широкий класс гипергеометрических E -функций, к которым применимы вышеупомянутые результаты. Теоремы об алгебраической независимости значений конкретных E -функций даны в статьях ^(1,2), но рассматриваемые там функции имеют несколько специальную природу, так как связаны с функциями Бесселя и показательной функцией. В настоящей статье мы докажем и сформулируем ряд теорем об алгебраической независимости значений более общих гипергеометрических E -функций, являющихся решениями дифференциальных уравнений любого порядка.

В работе ⁽⁶⁾ Зигель доказывает и использует следующее предложение:
Лемма 1. Пусть

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n, \quad f_v(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_{n,v} z^n, \quad (1)$$
$$v = 0, 1, \dots, m, \quad m \geq 0,$$

степенные ряды, коэффициенты которых в совокупности принадлежат алгебраическому полю K конечной степени над полем рациональных чисел, а для каждого натурального числа r найдется число l , $l > r$, такое,

* Определение E -функции дано в ⁽⁴⁾.

что точный знаменатель числа c_l содержит простой идеал \mathfrak{p}_l из поля K , не входящий в знаменатели чисел $c_0, \dots, c_{l-1}, c_{0,v}, \dots, c_{l+r,v}$, $v = 0, 1, \dots, m$.

Тогда между степенными рядами $f(z), f_0(z), \dots, f_m(z)$ не существует алгебраического уравнения, действительно содержащего $f(z)$.

Используя рассуждения, применяемые при доказательстве леммы 1, нетрудно доказать более сильное предложение:

Лемма 2. Пусть коэффициенты степенных рядов (1) принадлежат алгебраическому полю K конечной степени над полем рациональных чисел и между ними существует алгебраическое уравнение, действительно содержащее $f(z)$.

Тогда существуют натуральное число r и число γ из поля K такие, что при любом значении $l > r$ имеет место соотношение

$$\gamma c_l = \sum_{n=\left[\frac{l+r}{2}\right]+1}^{l-1} \gamma_n c_n + \gamma_l + \sum_{n=\left[\frac{l+r}{2}\right]+1}^{l+r} \sum_{v=0}^m \gamma_{v,n} c_{n,v}, \quad \gamma \neq 0, \quad (2)$$

где числа $\gamma_{\left[\frac{l+r}{2}\right]+1}, \dots, \gamma_l$ и $\gamma_{v,n}$, $v = 0, 1, \dots, m$, $n = \left[\frac{l+r}{2}\right] + 1, \dots, l+r$,

многочлены от величин $c_0, \dots, c_{\left[\frac{l+r}{2}\right]}$ и $c_{n,v}$, $n = 0, 1, \dots, \left[\frac{l+r}{2}\right]$,

$v = 0, 1, \dots, m$, коэффициенты которых — целые числа из поля K .

Обозначим

$$\psi_k(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n!)^k} \left(\frac{z}{k}\right)^{kn}, \quad k = 1, \dots, r, \quad r \geq 1; \quad (3)$$

$$\psi_{k,s}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{[(n-1)!]^k n^s} \left(\frac{z}{k}\right)^{kn}, \quad k = 1, \dots, r, \quad r \geq 1, \\ s = 1, \dots, m_k, \quad m_k \geq k,$$

причем в последней сумме слагаемое, соответствующее $n = 0$, считаем равным единице. Имеем $\psi_{k,k}(z) = \psi_k(z)$, $k = 1, \dots, r$. Совокупность функций (3) является решением очень простой системы дифференциальных уравнений

$$\psi'_{k,s}(z) = \frac{1}{z} \psi_{k,s-1}(z) - \frac{1}{z}, \quad s = 2, 3, \dots, m_k,$$

$$\psi'_{k,1}(z) = z^{k-1} \psi_{k,k}(z),$$

$$k = 1, \dots, r.$$

Теорема 1. При любом алгебраическом значении α , отличном от нуля, r чисел $\psi_k(\alpha)$, $k = 1, \dots, r$, алгебраически независимы.

Доказательство. Ввиду основной теоремы ⁽⁵⁾, для доказательства теоремы 1 достаточно показать, что функции $\psi_k(z)$, $k = 1, \dots, r$, и z алгебраически независимы.

Предположим, что функции $\psi_{m+1}(z), \dots, \psi_r(z)$ и z алгебраически независимы, но вместе с функцией $\psi_m(z)$ уже алгебраически зависимы, где $1 \leq m \leq r$. Тогда функции $\psi_m(z), \psi_{m+1}(z), \dots, \psi_r(z)$ и z связаны алгебраическим уравнением, действительно содержащим $\psi_m(z)$.

Пусть r — произвольное натуральное число. Выберем $l = mp$ так, что p — простое число и $p > r$. Для каждой из функций $\psi_m(z), \psi_{m+1}(z), \dots, \psi_r(z)$ младшим из коэффициентов степенного ряда, в знаменатель которого входит простое число p , будут, соответственно, коэффициенты при $z^{mp}, z^{(m+1)p}, \dots, z^{rp}$, а коэффициенты степенного ряда функции z — целые числа. Так как $p > r$, а $l = mp$, то $(m+1)p > l+r$. Это доказывает, что простое число p не входит в знаменатели первых

$l + r$ коэффициентов степенных рядов функций $\psi_{m+1}(z), \dots, \psi_r(z)$ и z и первых $l - 1$ коэффициентов степенного ряда функции $\psi_m(z)$, но входит в точный знаменатель l -го коэффициента функции $\psi_m(z)$. Тогда по лемме 1 не существует алгебраического уравнения между функциями $\psi_m(z), \psi_{m+1}(z), \dots, \psi_r(z)$ и z , действительно содержащего $\psi_m(z)$. Полученное противоречие доказывает теорему.

Теорема 2. *Каково бы ни было значение k, m_k чисел $\psi_{k,s}(\alpha)$, $s = 1, \dots, m_k$, алгебраически независимы при любом алгебраическом значении α , отличном от нуля.*

Доказательство. Как и в случае теоремы 1, достаточно доказать, что функции $\psi_{k,s}(z)$, $s = 1, \dots, m_k$, и z алгебраически независимы.

Предположим, что функции $z, \psi_{k,1}(z), \dots, \psi_{k,m}(z)$ алгебраически независимы, но вместе с функцией $\psi_{k,m+1}(z)$ уже алгебраически зависимы, где $0 \leq m \leq m_k$. Тогда функции $z, \psi_{k,1}(z), \dots, \psi_{k,m}(z), \psi_{k,m+1}(z)$ связаны алгебраическим уравнением, действительно содержащим функцию $\psi_{k,m+1}(z)$. Применим к этой совокупности функций лемму 2, положив $f_0(z) = z, f_v(z) = \psi_{k,v}(z), v = 1, \dots, m$, и $f(z) = \psi_{k,m+1}(z)$. По этой лемме существуют натуральное число r и число γ , в нашем случае рациональное, такие, что при любом значении $l > r$ имеет место соотношение (2).

Выберем $l = kp$, где p — простое число и $p > r$. Тогда число p может входить в точные знаменатели только тех коэффициентов c_n и $c_{n,v}$ функций $f(z), f_1(z), \dots, f_m(z)$, у которых значения индекса n кратны l . Следовательно, ввиду неравенства $l + r < 2l$, можно утверждать, что число p содержится в точном знаменателе коэффициента c_l в степени $m + 1$, а в знаменателях коэффициентов $c_{l,v}, v = 0, 1, \dots, m$, в степени v , но не входит в знаменатели коэффициентов $c_n, n = 0, 1, \dots, l - 1$, и $c_{n,v}, n = 0, 1, \dots, l - 1, l + 1, \dots, l + r, v = 0, 1, \dots, m$. Поэтому, если обе части соотношения (2) умножить на p^m , то после этого в его правой части мы получим число, в знаменатель которого не входит число p , а тогда числитель числа γ должен делиться на p , так как в знаменатель числа c_l входит p^{m+1} . Последнее заключение имеет место для бесконечного числа простых чисел p и поэтому приводит нас к противоречию, а вместе с этим и к доказательству теоремы 2.

Аналогичными рассуждениями при помощи леммы 2 доказывается теорема 3.

Теорема 3. *При любом алгебраическом значении α , отличном от нуля, $m_1 + \dots + m_r$ чисел $\psi_{k,s}(\alpha), s = 1, \dots, m_k, k = 1, \dots, r$, алгебраически независимы.*

Теоремы 1 и 2 содержатся в теореме 3. При помощи некоторых несложных рассуждений из теоремы 3 при $m_k = k$ следует теорема 4.

Теорема 4. *При любом алгебраическом значении α , отличном от нуля, $r(r + 1)/2$ чисел $\psi_k^{(n)}(\alpha), n = 0, 1, \dots, k - 1, k = 1, \dots, r$, алгебраически независимы.*

Заметим, что функция $\psi_k(z)$ является решением дифференциального уравнения порядка k . При помощи основной теоремы Зигеля (7) теорему 4 можно доказать лишь при $k = 2$.

Путем более сложных рассуждений, чем в теоремах 1 и 2, при помощи леммы 2 можно доказать две формулируемые ниже теоремы.

Рассмотрим функции

$$A_{k_i}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^{k_i n}}{[(\lambda_i + 1) \dots (\lambda_i + n)]^{k_i}},$$

$$\lambda_i \neq -1, -2, \dots, \quad k_i \geq 1, \quad i = 1, \dots, r,$$

каждая из которых является решением дифференциального уравнения порядка k_i .

Теорема 5. Пусть числа $k_i, i = 1, \dots, r$, положительные целые рациональные; $\lambda_i, \dots, \lambda_r$ — рациональные числа такие, что $\lambda_i \neq -1, -2, \dots; i = 1, \dots, r$, и сравнение $\lambda_j \equiv \lambda_i \pmod{1}, 1 \leq i < j \leq r$, может иметь место лишь в случае, когда $k_j \neq k_i$; α — любое алгебраическое число, отличное от нуля.

Тогда r чисел $A_{k_i}(\alpha), i = 1, \dots, r$, алгебраически независимы.

Теорема 5 содержит теорему 1.

Рассмотрим совокупность функций

$$B_{k_i}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^{k_i n}}{\prod_{j=1}^{k_i} [\lambda_{i,j} + 1, n]}, \quad (4)$$

$$\lambda_{i,j} \neq -1, -2, \dots, \quad k_i \geq 1, \quad i = 1, \dots, r,$$

где $[\lambda, 0] = 1$ и $[\lambda, n] = \lambda(\lambda + 1) \dots (\lambda + n - 1)$. Заметим, что среди чисел $\lambda_1, \dots, \lambda_r$ могут быть и равные. Каждая из функций совокупности (4) является решением дифференциального уравнения порядка k_i . Положим

$$\lambda_{i,j} = \frac{a_{i,j}}{b_{i,j}}, \quad b_{i,j} > 0, \quad (a_{i,j}, b_{i,j}) = 1, \\ j = 1, \dots, k_j, \quad i = 1, \dots, r,$$

где числа $a_{i,j}$ и $b_{i,j}$ целые рациональные, и обозначим через $\mu_{i,j}$ число тех из чисел $\lambda_{i,s}, s = 1, \dots, k_i$, которые удовлетворяют сравнению $\lambda_{i,s} \equiv \lambda_{i,j} \pmod{1}$. Из этого определения ясно, что $\mu_{i,j} \geq 1$. Далее условимся считать, что в каждой из функций совокупности (4) числа $\lambda_{i,j}$ перенумерованы по индексу j в порядке возрастания знаменателей $b_{i,j}$ этих чисел, причем так, что если $b_{i,j+1} = b_{i,j}$, то $\mu_{i,j+1} \geq \mu_{i,j}$, а в случае, если $b_{i,j+1} < b_{i,j}$ и $\mu_{i,j+1} = \mu_{i,j}$, то $a_{i,j+1} < a_{i,j}$.

Теорема 6. Пусть числа $k_i, i = 1, \dots, r$, положительные целые рациональные; $\lambda_{i,j}, j = 1, \dots, k_i, i = 1, \dots, r$, — рациональные числа, $\lambda_{i,j} \neq -1, -2, \dots$; совокупность функций (4) такова, что когда для двух функций, принадлежащих ей, $B_{k_{i_1}}(z)$ и $B_{k_{i_2}}(z)$ выполняется равенство

$$\frac{b_{i_1, k_{i_1}}}{k_{i_1}} = \frac{b_{i_2, k_{i_2}}}{k_{i_2}},$$

то при $k_{i_1} \neq k_{i_2}$ также и $\mu_{i_1, k_{i_1}} \neq \mu_{i_2, k_{i_2}}$, а при $k_{i_1} = k_{i_2}$ сравнение $\lambda_{i_1, j} \equiv \lambda_{i_2, k_{i_2}} \pmod{1}$ при некотором значении j , удовлетворяющем неравенству $1 \leq j \leq k_{i_1}$, возможно лишь тогда, когда $\mu_{i_1, k_{i_2}} \neq \mu_{i_2, k_{i_2}}$; α — любое алгебраическое число, отличное от нуля.

Тогда r чисел $B_{k_i}(\alpha), i = 1, \dots, r$, алгебраически независимы.

Теорема 6 содержит теоремы 1 и 5.

Поступило
23 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Шидловский, ДАН, 96, № 4 (1954). ² А. Б. Шидловский, ДАН, 100, № 2 (1955). ³ А. Б. Шидловский, ДАН, 103, № 6 (1955). ⁴ А. Б. Шидловский, ДАН, 105, № 1 (1955). ⁵ А. Б. Шидловский, ДАН, 106, № 3 (1956). ⁶ C. Siegel, Abh. Preuss. Acad. Wiss., No. 1, 70 (1929—1930). ⁷ C. Siegel, Transcendental Numbers, Princeton, 1949.

А. К. НИКИТИН

К ЗАДАЧЕ ОБ УСТАНОВИВШЕМСЯ ДВИЖЕНИИ ВЯЗКОЙ НЕСЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ МЕЖДУ ШИПОМ И ПОДШИПНИКОМ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 27 XII 1955)

Плоская задача об установившемся движении вязкой несжимаемой жидкости между эксцентрично расположенными шипом C_1 и подшипником C_2 приводится к решению нелинейного уравнения для функции тока ψ

$$\nu \Delta \Delta \psi = \frac{\partial \Delta \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial \Delta \psi}{\partial y} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{D(\Delta \psi, \psi)}{D(x, y)} \quad (1)$$

при граничных условиях

$$\begin{aligned} \psi &= 0, & \frac{\partial \psi}{\partial n} &= -U & \text{на } C_1, \\ \psi &= \text{const}, & \frac{\partial \psi}{\partial n} &= 0 & \text{на } C_2. \end{aligned} \quad (2)$$

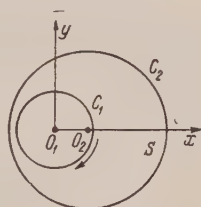


Рис. 1

Здесь ν — кинематический коэффициент вязкости жидкости; U — скорость точек окружности шипа, считаемая положительной при вращении его по часовой стрелке.

Введя безразмерные величины ψ_1, x_1, y_1 по формулам $\psi = r_1 U \psi_1, x = r_1 x_1, y = r_1 y_1$, где r_1 — радиус шипа, мы приведем уравнение (1) к виду

$$\Delta \Delta \psi_1 = \text{Re} \frac{D(\Delta \psi_1, \psi_1)}{D(x_1, y_1)}. \quad (3)$$

Здесь $\text{Re} = Ur_1/\nu$ — число Рейнольдса. Граничные условия (2) переписываются так:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0, & \frac{\partial \psi_1}{\partial n_1} &= -1 & \text{на } C_1; \\ \psi_1 &= \text{const}, & \frac{\partial \psi_1}{\partial n_1} &= 0 & \text{на } C_2. \end{aligned} \quad (4)$$

Положим

$$\psi_1 = \psi_{10} + \varphi, \quad (5)$$

где ψ_{10} — решение Жуковского — Чаплыгина ⁽¹⁾, для которого

$$\Delta \Delta \psi_{10} = 0, \quad (6)$$

$$\psi_{10} = 0, \quad \frac{\partial \psi_{10}}{\partial n_1} = -1 \quad \text{на } C_1; \quad \psi_{10} = \text{const}, \quad \frac{\partial \psi_{10}}{\partial n_1} = 0 \quad \text{на } C_2.$$

дальнейшем мы опускаем индекс 1 у функции ψ и переменных x и y .

Подставляя (5) в (3) и учитывая условия (6) и (4), получим для определения φ уравнение

$$\Delta\Delta\varphi = \operatorname{Re} \frac{D(\Delta(\psi_0 + \varphi), \psi_0 + \varphi)}{D(x, y)}, \quad (7)$$

которое нужно интегрировать при условиях

$$\varphi = 0, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial n} = 0 \quad \text{на } C_1; \quad \varphi = 0, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial n} = 0 \quad \text{на } C_2. \quad (8)$$

Уравнение (7) приводится к следующему нелинейному интегро-дифференциальному уравнению

$$\varphi = \operatorname{Re} \iint_{(S)} G \frac{D(\Delta(\psi_0 + \varphi), \psi_0 + \varphi)}{D(x_0, y_0)} dx_0 dy_0, \quad (9)$$

где S — область, занимаемая жидкостью, G — безразмерная функция Грина бигармонической задачи при граничных условиях (8). Эта функция известна (2, 3).

Будем искать решение уравнения (9) методом последовательных приближений, положив $\varphi_0 = 0$. Тогда получим рекуррентную формулу

$$\varphi_{n+1} = \operatorname{Re} \iint_{(S)} G \frac{D(\Delta(\psi_0 + \varphi_n), \psi_0 + \varphi_n)}{D(x_0, y_0)} dx_0 dy_0. \quad (10)$$

Чтобы применять формулу (10), надо показать, что функции φ_n имеют непрерывные частные производные до третьего порядка включительно. Это легко устанавливается, если учесть, что функция Грина имеет вид

$$G = \frac{1}{8\pi} (r^2 \ln r + W) = \frac{1}{8\pi} G_1 + \frac{1}{8\pi} W, \quad (11)$$

где $r = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}$, а W — бигармоническая функция, непрерывная вместе со своими частными производными до четвертого порядка включительно. При этих условиях в выражении (10) для φ_{n+1} можно производить трехкратное дифференцирование по x и y под знаком интеграла, так как якобиан $\frac{D(\Delta(\psi_0 + \varphi_n), \psi_0 + \varphi_n)}{D(x_0, y_0)}$ от x и y не зависит,

а третьи производные от G_1 по x и y будут иметь особенность вида $\frac{1}{r}$. Поэтому интеграл по площади после трехкратного дифференцирования будет сходящимся и непрерывным в области S для φ_{n+1} , если это имеет место для φ_n . Но это справедливо для φ_1 . Следовательно, это справедливо вообще.

Обозначим

$$f(x, y, v, v_x, v_y, v_{xx}, v_{xy}, v_{yy}, v_{xxx}, v_{xxy}, v_{xyy}, v_{yyy}) = \operatorname{Re} \frac{D(\Delta(\psi_0 + v), \psi_0 + v)}{D(x, y)};$$

f — непрерывная и непрерывно дифференцируемая функция своих 12 аргументов. Пусть L и a — два таких положительных числа, что если v удовлетворяет неравенствам

$$|v| \leq L, \quad |v_x| \leq L, \quad \dots, \quad |v_{yyy}| \leq L,$$

то

$$|f(x, y, v, \dots, v_{yyy})| \leq a.$$

Тогда, если эти неравенства имеют место для φ_n , то из (10) следует, что функция φ_{n+1} удовлетворяет неравенствам

$$|\varphi_{n+1}| \leq ba, \quad \left| \frac{\partial \varphi_{n+1}}{\partial x} \right| \leq ba, \quad \dots, \quad \left| \frac{\partial^3 \varphi_{n+1}}{\partial y^2 \partial x} \right| \leq ba,$$

де b обозначает максимум выражений

$$\iint_{(S)} |G| dx_0 dy_0, \quad \iint_{(S)} \left| \frac{\partial G}{\partial x} \right| dx_0 dy_0, \quad \dots, \quad \iint_{(S)} \left| \frac{\partial^3 G}{\partial y^2 \partial x} \right| dx_0 dy_0$$

области S . Очевидно, что b стремится к нулю при стремлении к нулю площади области S . Выберем S настолько малой [по площади, чтобы выполнялось условие $b \leq L/a$. Тогда получим

$$|\varphi_{n+1}| \leq L, \quad \left| \frac{\partial \varphi_{n+1}}{\partial x} \right| \leq L, \quad \dots, \quad \left| \frac{\partial^3 \varphi_{n+1}}{\partial y^2 \partial x} \right| \leq L.$$

Так как эти неравенства выполняются для $\varphi_0 = 0$, то они имеют место для всех функций φ_n , т. е. все функции φ_n будут ограничены по модулю одним и тем же положительным числом L .

Докажем сходимость процесса последовательных приближений.

По свойству функции f всегда можно найти такое положительное число A , что во всей области S

$$|f_{n+1} - f_n| \leq A \left\{ |\varphi_{n+1} - \varphi_n| + \left| \frac{\partial \varphi_{n+1}}{\partial x} - \frac{\partial \varphi_n}{\partial x} \right| + \dots + \left| \frac{\partial^3 \varphi_{n+1}}{\partial y^2 \partial x} - \frac{\partial^3 \varphi_n}{\partial y^2 \partial x} \right| \right\}. \quad (12)$$

Обозначим

$$D_n = |\varphi_{n+1} - \varphi_n| + \left| \frac{\partial \varphi_{n+1}}{\partial x} - \frac{\partial \varphi_n}{\partial x} \right| + \dots + \left| \frac{\partial^3 \varphi_{n+1}}{\partial y^2 \partial x} - \frac{\partial^3 \varphi_n}{\partial y^2 \partial x} \right|;$$

тогда

$$\begin{aligned} D_{n+1} &\leq \iint_{(S)} \left\{ |G| \cdot |f_{n+1} - f_n| + \left| \frac{\partial G}{\partial x} \right| \cdot |f_{n+1} - f_n| + \dots + \left| \frac{\partial^3 G}{\partial y^2 \partial x} \right| \cdot |f_{n+1} - f_n| \right\} dx_0 dy_0 = \\ &= \iint_{(S)} \left\{ |G| + \left| \frac{\partial G}{\partial x} \right| + \dots + \left| \frac{\partial^3 G}{\partial y^2 \partial x} \right| \right\} \cdot |f_{n+1} - f_n| dx_0 dy_0 \leq \iint_{(S)} G^* D_n dx_0 dy_0, \end{aligned}$$

где $G^* = A \left\{ |G| + \left| \frac{\partial G}{\partial x} \right| + \dots + \left| \frac{\partial^3 G}{\partial y^2 \partial x} \right| \right\}$ — положительная функция, интеграл от которой стремится к нулю вместе с площадью области S .

Если мы выберем область S по площади настолько малой, чтобы $\int_{(S)} G^* dx_0 dy_0 \leq K < 1$, то получим

$$M_n < M_0 K^n,$$

где M_n — максимум выражения D_n в области S .

Этим доказывается равномерная сходимость функций φ_n , $\frac{\partial \varphi_n}{\partial x}$, \dots

$\dots, \frac{\partial^3 \varphi_n}{\partial y^2 \partial x}$ в области S . Предельная функция φ будет удовлетворять уравнению (9).

Аналогичным методом можно доказать существование и сходимость четвертых производных $\frac{\partial^4 \varphi_n}{\partial x^4}$, $\frac{\partial^4 \varphi_n}{\partial x^3 \partial y}$, $\frac{\partial^4 \varphi_n}{\partial x^2 \partial y^2}$, $\frac{\partial^4 \varphi_n}{\partial x \partial y^3}$, $\frac{\partial^4 \varphi_n}{\partial y^4}$, если учесть, что функция ψ_0 имеет непрерывные частные производные до четвертого порядка включительно, а также вид функции Грина (11) и свойства функции f . Следовательно, решение интегрального уравнения (9) будет удовлетворять уравнению (7).

Полученное решение будет и единственным. Действительно, предположив, что существует два решения уравнения (3) ψ_1 и ψ_2 , удовлетворяю-

* За A можно взять максимум выражений $\left| \frac{\partial f}{\partial x} \right|$, $\left| \frac{\partial f}{\partial (\partial \varphi / \partial x)} \right|$, \dots , $\left| \frac{\partial f}{\partial (\partial^3 \varphi / \partial y^2 \partial x)} \right|$ в области S .

щие граничным условиям (4), рассмотрим разность $\psi = \psi_2 - \psi_1$. Оценивая модуль ψ , легко докажем, что он будет меньше сколь угодно малого положительного числа, т. е. $\psi = \psi_2 - \psi_1 \equiv 0$. Получаем теорему:

Задача (3)—(4), а следовательно и задача (1)—(2), для достаточно малой по площади области S ($\iint_S G^ dx_0 dy_0 < 1$) имеет решение, и это решение единственное.*

Из предыдущего следует, что область сходимости зависит от произведения $\text{Re} \cdot b$. Величина b связана с безразмерной площадью области S и стремится к нулю вместе с последней. Поэтому можно искать решение уравнения (1) в виде ряда по степеням $\frac{1}{\nu}$. Этот ряд будет сходиться при $\iint_S G^* dx_0 dy_0 < 1$. При учете влияния инерционных членов ограничимся первым приближением, положив

$$\psi = \psi_0 + \frac{1}{\nu} \psi_1 \quad (13)$$

и перейдем к биполярной системе координат ξ и η .

Подсчитав силу воздействия жидкости на шип, после громоздких выкладок находим, что составляющая P_y , перпендикулярная линии центров, остается такой же, как в решении Жуковского — Чаплыгина. Составляющая же P_x вдоль линии центров оказывается отличной от нуля. При малом $\sigma = \eta_1 - \eta_2$, ограничиваясь первой степенью σ , получаем

$$P_x = 9,5 \pi \rho \sigma p_1 \left(\frac{\tau}{2} \right), \quad (14)$$

где

$$\tau = \eta_1 + \eta_2, \quad p_1(\eta) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{H} \frac{D(\Delta\psi_0, \psi_0)}{D(\xi, \eta)} \sin \xi d\xi, \quad H = \frac{\text{ch } \eta - \cos \xi}{a}.$$

Формулу (14) можно переписать следующим образом:

$$P_x = \frac{1}{2} \rho U^2 \sigma F(\eta_1, \eta_2) = P_y \text{Re } \sigma F_1(\sigma, \eta_1, \eta_2), \quad (15)$$

где F_1 отлично от нуля при $\sigma = 0$.

Момент силы трения при учете ψ_1 остается без изменения.

Таким образом, при учете в первом приближении влияния инерционных членов в уравнении (1) получаем, что нагрузка на шип не перпендикулярна линии центров, что ранее было установлено автором другим методом. При учете ψ_2 составляющая силы P_y и момент трения получают поправку второго порядка малости относительно $\text{Re} \cdot \sigma$.

Ростовский на Дону государственный университет
им. В. М. Молотова

Поступило
20 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Е. Жуковский, Собр. соч., 3, 1949, стр. 131—151. ² Н. В. Кудрявцев, ДАН, 53, № 2, 107 (1946). ³ Я. С. Уфлянд, Биполярные координаты в теории упругости, 1950, стр. 154—155.

С. В. КОЗЛОВСКАЯ

ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛАНЕТ-ГИГАНТОВ

(Представлено академиком О. Ю. Шмидтом 17 XI 1955)

1. В настоящее время широко распространен взгляд, что химический состав планеты определяется ее массой на протопланетной стадии, т. е. способностью удержать или захватить легкие летучие вещества (¹⁻⁴). При этом стараются объяснить различия между планетами земной группы и планетами-гигантами, а также различия внутри группы планет-гигантов.

Этот взгляд противоречит теоретическим и фактическим данным, что неоднократно отмечалось при изложении космогонической теории О. Ю. Шмидта. Теоретическое исследование И. С. Шкловского (⁵) показало, что рассеяние легких элементов при сохранении более тяжелых требует космогонически неприемлемых сроков. С другой стороны, такие особенности химического состава Земли, как дефицит азота по сравнению с кислородом, огромный дефицит инертных газов и др., указывают на то, что этот состав зависит не от диссипации газов, а от физико-химических свойств химических элементов и их соединений. Состав планет определяется в основном температурными условиями, господствовавшими в том месте, где формировались те или иные планеты, и в то время, когда они формировались (⁶):

2. Для суждения о внутреннем строении планет и химическом составе их недр приходится обращаться к теоретическому исследованию, используя данные наблюдений. Фактические данные о планетах скудны и недостаточны, поэтому допускают большое число решений. Например, им не противоречат весьма искусственные модели планет-гигантов из различных слоев постоянной плотности, рассчитанные Вильдтом.

Внутри больших планет давления лежат в интервале 10^5 — 10^8 атм., недоступном экспериментальному изучению и трудном для теоретического исследования. Лишь в последние годы появились теоретические расчеты для водорода (⁷⁻¹¹), относящиеся к этому интервалу давлений. Однако вследствие различий в исходных предположениях Рамзей, А. А. Абрикосов и Б. И. Давыдов (⁹⁻¹¹) получили разные значения давления и скачка плотности при переходе водорода из молекулярной в металлическую фазу.

Браун (¹) и Рамзей (^{2, 12}) нашли, что Юпитер содержит около 90 вес. % водорода, Сатурн около 60%, а Уран и Нептун должны состоять в основном из более тяжелых веществ. По расчетам А. Г. Масевич и В. Г. Фесенкова, содержание водорода в Юпитере около 80% (³).

Рамзей (⁹) и А. А. Абрикосов (¹³), исходя из различных уравнений состояния водорода, рассчитали чисто водородные модели планет. В табл. 1 приведены наблюдаемые средние плотности $\bar{\rho}$ Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна и плотности чисто водородных тел такой же массы. Все наблюдаемые плотности больше плотностей водородных моделей и, следовательно, ни одна из планет не состоит из чистого водорода. Из таблицы видно, что существует монотонное возрастание роли тяжелых элементов в составе планет-гигантов с увеличением их расстояния от Солнца. Резкое увеличение их роли при переходе от Сатурна к Урану послужило основанием для деления планет-гигантов на две подгруппы (¹⁻³).

Браун, Рамзей, Масевич и Фесенков, исходя из космической распространенности элементов, считали, что для Юпитера и Сатурна добавкой к водороду в основном должен быть гелий. Однако, если планеты-гиганты сформировались только

Таблица 1

	$\bar{\rho}$	Водородные модели		$\bar{\rho}/\rho_1$	$\bar{\rho}/\rho_2$
		$\bar{\rho}_1$ — по Рамзею	$\bar{\rho}_2$ — по Абрикосову		
Юпитер	1,33	0,90	0,77	1,5	1,7
Сатурн	0,71	0,32	0,24	2,2	3,0
Уран	1,56 *	0,17	0,11	9	14
Нептун	2,47 *	0,174	0,12	14	21

* Плотность ρ соответствует значениям радиусов по определениям Кейпера (4).

из пылевой компоненты протопланетного облака (подобно тому, как это, по видимому, имело место для земных планет), то гелий не мог войти в состав этих планет в заметном количестве. Модели Брауна для планет-гигантов основываются на неточных зависимостях плотности водорода и гелия от давления. В расчетах Рамзея также

имеется ряд произвольных допущений. Мы рассмотрели вопрос о внутреннем строении и химическом составе планет-гигантов, используя новые расчеты уравнивания состояния водорода (10, 11).

3. Путем численного интегрирования уравнения гидростатического равновесия (14) мы можем рассчитать модель планеты, если известно уравнение состояния для слагающего ее вещества: $\rho = \rho(p, T, \mu)$, где ρ — плотность, p — давление, T — температура, μ — средний молекулярный вес. При высоких давлениях можно пренебречь зависимостью ρ от T и считать, что плотность данного вещества в любой точке внутри планеты с достаточной для нас точностью определяется давлением в этой точке.

При расчетах для планет-гигантов следовало бы принять во внимание осевое вращение и вызванную им сплюснутость. Однако В. Г. Фесенков и А. Г. Масевич (3) нашли, что учет сплюснутости Юпитера не сказывается заметным образом при расчете распределения плотности в его недрах, а Рамзей (2) показал, что учет центробежной силы уменьшает вычисленные средние плотности Юпитера и Сатурна всего на 2 и 5%, соответственно.

Значения масс и радиусов были взяты у Кейпера (4). Для суждения о распределении тяжелых элементов в недрах планеты сравнивались моменты инерции I/MR^2 , вычисленные из найденного распределения плотности, с моментами, определяемыми из наблюдаемой сплюснутости планет. Последняя определяется угловой скоростью вращения и законом распределения плотности. Приближенная формула Радо — Дарвина позволяет вычислить I/MR^2 по сплюснутости планет и по угловой скорости вращения и дает для Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна значения I/MR^2 , равные 0,25; 0,22; 0,24 и 0,27, соответственно. Однако Майлс и Рамзей (12) показали, что для Юпитера и Сатурна эта формула дает I/MR^2 с ошибкой в 8—18%, и что наиболее согласуются с наблюдаемой сплюснутостью значения $I/MR^2 = 0,267$ для Юпитера $I/MR^2 = 0,262$ для Сатурна.

Поскольку моменты инерции Юпитера и Сатурна указывают на значительную концентрацию массы к центру, мы принимаем, что все элементы, кроме водорода, образуют плотное ядро. Принимается, что они присутствуют в ядре в пропорции их космического обилия (взятого по таблицам Грина (15)). В космосе после водорода и гелия основную массу составляют С, N, O и еще 11 элементов (Fe, Si, S, P, Mg, Al, Ca, Ni, Na, Cr, Mn), и отношение по массе С + N + O к остальным 11 равно 3 : 1. При помощи данных, приведенных в работе Фейнмана и др. (16), была рассчитана зависимость $\rho(p)$ для смеси этих элементов в вышеуказанной пропорции (см. табл. 2).

Таблица 2

p , атм.	$6 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^8$
ρ , г/см ³	6,25	7,63	10,2	12,0	18,5	20,8

4. Для Юпитера и Сатурна интегрирование уравнения гидростатического равновесия проводилось от поверхности до границы ядра с использованием одной из кривых $\rho(p)$ для водорода (Абрикосова или Рамзея или Давыдова) и от границы ядра к центру с использованием $\rho(p)$ из табл. 2. Радиус ядра подбирался таким образом, чтобы модели удовлетворяли наблюдаемым массам и радиусам. В табл. 3 приведены размеры и массы

Таблица 3

Оболочка	Слой H_2		Слой H		Ядро	$\bar{\rho}$ ядра, г/см ³	H , общ. %	I/MR^2	Н в г на 1 г остальных элемент.*
	r/R нижн. границы	M_{H_2}/M	r/R нижн. границы (гран. ядра)	M_H/M					
Юпитер									
I по Абрикосову	0,73	0,16	0,24	0,57	0,27	26	73	0,192	2,7
I по Рамзею	0,86	0,07	0,22	0,74	0,19	24	81	0,224	4,3
I по Давыдову	0,82	0,14	0,19	0,76	0,10	18	90	0,247	9
Сатурн									
I по Абрикосову	0,45	0,39	0,30	0,12	0,49	12,5	51	0,173	1,0
I по Рамзею	0,66	0,25	0,28	0,39	0,36	11,7	64	0,191	1,8
I по Давыдову	0,57	0,42	0,27	0,29	0,29	10,7	71	0,212	2,4

* В космосе на 1 г остальных элементов приходится 64 г $H + [35$ г He .

одородных оболочек и плотных ядер построенных моделей (r — расстояние от центра планеты), моменты инерции этих моделей и количество водорода на 1 г остальных элементов. Юпитер может содержать 70—90% водорода, а Сатурн 50—70%. Пренебрежение центробежной силой (и температурой) уменьшает радиус и массу ядра, но теоретическое уравнение состояния при давлениях, существующих в ядрах Юпитера и Сатурна, дает заниженную плотность*, тем самым увеличивая радиус ядра, и эти погрешности частично компенсируются. Сравнение вычисленных моментов инерции с наблюдаемыми показывает, что если верна кривая $\rho(p)$ Абрикосова, то концентрация более тяжелых элементов к центру Юпитера и Сатурна меньше, чем в случае кривой $\rho(p)$ Давыдова.

И. С. Шкловский⁽¹⁷⁾ пришел к выводу, что относительное обилие водорода в Юпитере по крайней мере в 3—4 раза меньше, чем на Солнце. Из наших расчетов (см. табл. 3) следует, что по отношению к остальным элементам водорода в Юпитере в 10—20 раз меньше, а в Сатурне — в 30—40 раз меньше, чем в Солнце и звездах. Если принять во внимание и космический гелий, то эти цифры возрастут в $1\frac{1}{2}$ раза.

5. Браун⁽¹⁾ показал, что Уран и Нептун, более плотные, чем Юпитер и Сатурн, должны состоять в основном из соединений типа CH_4 , NH_3 и H_2O . Он основывался на кривых $\rho(p)$, которые получил, рассматривая эти соединения просто как смеси соответствующих элементов. Теоретические расчеты Бернала и Месси⁽¹⁸⁾ показали, что при давлениях выше 100 000—200 000 атм. аммиак NH_3 в присутствии водорода должен превращаться в металлический аммоний NH_4 , и нашли для последнего $\rho(p)$. Мы восполь-

* Баум и Шехтер из экспериментов по взрывам рассчитали плотности для ряда веществ при 400 000 атм. Теоретический расчет Фейнмана и др.⁽¹⁶⁾ при тех же давлениях дает заниженные на 15% плотности.

зовались этими данными, а также кривой для CH_4 по Брауну. Последняя неточна и дает заниженные плотности, поэтому содержание CH_4 , рассчитанное с использованием этой кривой, можно рассматривать лишь как

Таблица 4

Вариант состава оболочки	$M_{\text{оболочки}}/M$	Ядро земного типа		I/MR^2
		r/R	$M_{\text{ядра}}$	

Уран

CH_4	0,66	0,33	0,34	0,23
NH_4	0,92	0,20	0,08	0,30
H по Абрикосову	$<0,17$			
H по Давыдову	$<0,21$			

Нептун

CH_4	0,47	0,43	0,53	0,20
NH_4	0,62	0,38	0,38	0,24
H по Абрикосову	$<0,12$			
H по Давыдову	$<0,16$			

нижнюю оценку. При расчете моделей Урана и Нептуна предполагалось, что эти планеты имеют оболочку из NH_4 или CH_4 и ядро из вещества типа вещества Земли (см. табл. 4). Из вычисленных моментов инерции видно, что и в этом случае нет полного разделения более легких и более тяжелых веществ на оболочку и ядро, особенно в Нептуне.

Для заведомо завышенной оценки содержания водорода в Уране и Нептуне были рассчитаны модели этих планет, состоящие из водородной оболочки и ядра «бесконечно большой» плотности. Эти расчеты показали, что в Уране не больше 20% водорода, а в Нептуне не больше 16%.

6. Полученные данные о содержании водорода в планетах-гигантах подтверждают зависимость состава планеты от ее расстояния от Солнца, проиллюстрированную табл. 1 водородных моделей планет. Процентное содержание водорода убывает в 4—6 раз от Юпитера к Нептуну. Чем дальше планета от Солнца, тем больше размеры ее зоны питания, тем дольше длился процесс ее формирования. В то же время объединение частиц протопланетного облака в более крупные тела сопровождалось увеличением прозрачности облака и ухудшало условия для вхождения водорода и других летучих веществ в состав планет. В сочетании с запаздыванием формирования более далеких от Солнца планет это и привело к закономерному изменению их химического состава.

Геофизический институт
Академии наук СССР

Поступило
10 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Brown, Ap. J., **111**, No. 3, 641 (1950). ² W. H. Ramsey, M. N., **111**, No. 5, 427 (1951). ³ В. Г. Фесенков, А. Г. Масевич, Астр. журн., **28**, № 5, 317 (1951). ⁴ G. P. Kuiper, The Atmospheres of the Earth and Planets, 2-d Ed., Chicago, Chapter XII, 1952. ⁵ И. С. Шкловский, Астр. журн., **28**, № 4, 234 (1951). ⁶ Б. Ю. Левин, Тр. Геофиз. инст. АН СССР, № 26, 11 (1955). ⁷ E. Wigner, H. Huntington, J. Chem. Phys., **3**, 764 (1935). ⁸ E. Kronig, J. de Boer, J. Korringa, Physica, **12**, No. 5, 245 (1946). ⁹ W. H. Ramsey, M. N., **110**, No. 5, 444 (1950). ¹⁰ А. А. Абрикосов, Астр. журн., **31**, № 2, 112 (1954). ¹¹ Б. И. Давыдов, Тр. Геофиз. инст. АН СССР, № 26, 86 (1955). ¹² B. Miles, W. H. Ramsey, M. N., **112**, No. 2, 234 (1952). ¹³ А. А. Абрикосов, Вопросы космогонии, **3**, 11 (1954). ¹⁴ С. В. Козловская, ДАН, **92**, № 5, 903 (1953). ¹⁵ J. Green, Bull. Geol. Soc. Am., **64**, No. 9, 1001 (1953). ¹⁶ R. Feynmann, N. Metropolis, E. Teller, Phys. Rev., **75**, No. 10, 1561 (1949). ¹⁷ И. С. Шкловский, Труды 1-го совещания по вопросам космогонии, 1951, стр. 168—176. ¹⁸ M. J. Verbal, H. S. W. Massey, M. N., **114**, No. 2, 172 (1954).

В. С. САФРОНОВ и Е. Л. РУСКОЛ

О ВОЗМОЖНОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТУРБУЛЕНТНОСТИ В ПРОТОПЛАНЕТНОМ ОБЛАКЕ

(Представлено академиком О. Ю. Шмидтом 19 XI 1955)

Процесс эволюции протопланетного облака в значительной мере определялся характером движения вещества в облаке. В «спокойном» облаке, где не было относительно крупных тел, способных возмущать движение частиц, и где каждый элементарный объем двигался вокруг Солнца по круговой орбите, возможно быстрое оседание пылевой составляющей облака к его центральной плоскости. Если никакие возмущения в облаке не препятствовали уменьшению относительных скоростей частиц (в результате неупругих столкновений) до весьма малых значений (порядка 1 см/сек), то пылевой диск становился очень плоским и при толщине порядка 10^{-7} — 10^{-5} расстояния от Солнца должен был вследствие гравитационной неустойчивости разделиться на множество отдельных сгущений, как это описано в работе Л. Э. Гуревича и А. И. Лебединского (¹). Если же в протопланетном облаке существовали какие-либо макроскопические движения, которые накладывались на общее вращение и создавали заметные z -компоненты скорости, то сильное уплотнение диска и, следовательно, гравитационная неустойчивость наступить не могли. В этом случае планетные зародыши могли образоваться лишь путем их постепенного роста в газо-пылевой среде.

Большие значения числа Рейнольдса для протопланетного облака (порядка 10^{10}) привели некоторых авторов (²⁻⁵) к представлению о турбулентном характере движения вещества в облаке. Однако это представление встречает возражения и нуждается в специальном рассмотрении.

Как известно (⁶), условие устойчивости ламинарного движения жидкости, вращающейся между двумя коаксиальными цилиндрами, в случае больших чисел Рейнольдса имеет вид

$$\mu \frac{d\mu}{dr} > 0, \quad (1)$$

где $\mu(r) = mr^2\omega$ — момент количества движения элемента с массой m , движущегося на расстоянии r от оси вращения с угловой скоростью ω .

Если пренебречь собственным тяготением облака по сравнению с тяготением Солнца (что справедливо, пока облако не приблизилось к состоянию гравитационной неустойчивости), а также градиентом давления dp/dr , то это условие сводится к условию устойчивости круговых орбит (⁷):

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^3 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) > 0, \quad (2)$$

где Φ — потенциальная энергия в точке r .

Так как сила тяготения центрального тела — $\partial \Phi / \partial r$ равна — GMr^2 , то условия (1) и (2) в протопланетном облаке выполняются, что означает устойчивость круговых орбит и устойчивость ламинарного вращения

облака вокруг Солнца. Неустойчивость наступает только тогда, когда центральная сила убывает с расстоянием быстрее, чем r^{-3} .

В условии (1), однако, не учитывается возможность наступления в облаке конвекции. Между тем Вейцеккер (3) пытается обосновать существование турбулентности во вращающихся космических газовых массах, в том числе в протопланетном облаке, используя именно условие возникновения конвекции в невращающемся объеме газа, но не учитывая условия (1). Очевидно, что для решения вопроса о возможности возникновения турбулентности в протопланетном облаке следует рассмотреть условие устойчивости (1) с учетом конвекции.

На элемент среды единичной массы, движущийся вокруг Солнца со скоростью v , действуют сила тяготения, центробежная сила и газовое давление. В стационарном облаке, в котором движение происходит по круговым орбитам, эти силы уравниваются:

$$\ddot{r} = -\frac{GM}{r^2} + \frac{v^2}{r} - \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dr} = 0. \quad (3)$$

Если рассматриваемый элемент сместится в точку $r + dr$ с тем же моментом количества движения vr , то на этот элемент будет действовать сила

$$df = \frac{2GM}{r^3} dr - \frac{3v^2}{r^2} dr + \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dr} - \left(\frac{1}{\rho_{\text{эл}}} \frac{dp}{dr} \right)_{r+dr}. \quad (4)$$

Условие устойчивости движения облака состоит в том, что $df < 0$ при $dr > 0$. Это условие можно записать в виде

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{dp}{dr} \left[\left(\frac{d\rho}{dr} \right)_{\text{эл}} - \frac{d\rho}{dr} \right] < -\frac{2GM}{r^3} + 3 \frac{v^2}{r^2} + \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{\rho} \frac{dp}{dr} \right) \quad (5)$$

или в виде

$$\mu \frac{d\mu}{dr} > \frac{r^3}{2\rho^2} \frac{dp}{dr} \left[\left(\frac{d\rho}{dr} \right)_{\text{эл}} - \frac{d\rho}{dr} \right]. \quad (6)$$

Условие устойчивости (6) отличается от (1) наличием правой части, учитывающей различие в плотности переместившегося элемента и окружающей среды. Условие (1) выведено для несжимаемой жидкости, тогда как мы рассматриваем газовую среду. Используемое Вейцеккером условие отсутствия конвекции в невращающемся облаке получим из (6), положив $\mu = 0$.

Считая, что элемент объема перемещается адиабатически, и переходя к градиенту температуры, получим условие неустойчивости

$$\frac{dT}{dr} > (\gamma - 1) \frac{T}{\rho} \frac{d\rho}{dr} \left\{ 1 + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{\rho^2}{\frac{dp}{dr} \frac{d\rho}{dr}} \left[\frac{GM}{r^3} + \frac{3}{\rho r} \frac{dp}{dr} + \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{\rho} \frac{dp}{dr} \right) \right] \right\}, \quad (7)$$

если $d\rho/dr > 0$. Если же $d\rho/dr < 0$, что более естественно для протопланетного облака, то неравенство (7) меняет знак. Чтобы в этом случае облако было неустойчивым, dT/dr должно быть отрицательным. Обычное условие возникновения конвекции в неподвижной среде получится из (7), если в фигурных скобках справа оставить только единицу. Второй член в скобках связан с устойчивостью круговых орбит.

Примем приближенно, что

$$\frac{d\rho}{dr} = -a_1 \frac{\rho}{r}, \quad \frac{dp}{dr} = -a_2 \frac{p}{r}, \quad (8)$$

где a_1 и a_2 — постоянные порядка единицы. Тогда условие неустойчивости примет вид

$$\left| \frac{dT}{dr} \right| > \left| (\gamma - 1) a_1 \frac{T}{r} \left[1 + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{GM}{a_1 a_2 R T r} + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{a_2 - a_1 - 1}{a_1} \right] \right|, \quad (9)$$

где $\gamma = c_p / c_v$; R — газовая постоянная. Первый и третий члены в квадратных скобках на 2—3 порядка меньше второго члена, и ими можно пренебречь. Тогда необходимый для неустойчивости температурный градиент должен удовлетворять неравенству

$$\left| \frac{dT}{dr} \right| > \frac{\gamma}{a_2 R} \frac{GM}{r^2}. \quad (10)$$

Градиент температуры в прозрачном околосолнечном облаке равен

$$\frac{dT_0}{dr} = \frac{d}{dr} \left(\frac{300^\circ}{V r_{ae}} \right) = - \frac{T_0}{2r}. \quad (11)$$

Значение градиента, требуемого неравенством (10), более чем на 2 порядка превышает градиент температуры в прозрачном облаке (11). Очевидно, что в непрозрачном протопланетном облаке и температура и градиент температуры были еще ниже, чем в случае прозрачного облака, поэтому конвекция не могла иметь места.

В приведенных Вейцеккером доказательствах существования турбулентности во вращающихся космических газовых массах, по нашему мнению, допущены две ошибки. Во-первых, обычное условие возникновения конвекции применено к вращающемуся облаку. Это означает приравнивание нулю левой части соотношения (6). При вращении облака со скоростью, близкой к круговой (кеплеровой), это совершенно недопустимо, так как левая часть в (6) значительно больше правой. Во-вторых, в этом условии вместо обычной температуры используется «турбулентная температура», т. е. величина $\omega^2/3R$, где ω — турбулентная скорость, значительно превышающая тепловые скорости. Следовательно, условие устойчивости по отношению к малым возмущениям применяется не к стационарному состоянию облака, а к уже возмущенному, когда к облаку происходит интенсивное турбулентное перемешивание вещества с расстоянием перемешивания порядка расстояния от Солнца. В приведенном Вейцеккером специальном конкретном примере имеется ошибка в вычислениях, позволившая ему сделать вывод о возможности конвекции. В его модели облака «турбулентная» температура растет с расстоянием от Солнца, а плотность вещества уменьшается. При таких условиях конвекция в действительности невозможна.

Не исключена возможность возникновения беспорядочных движений в протопланетном облаке в момент образования самого облака или в результате какого-либо внешнего возмущения. Однако для поддержания турбулентности необходим постоянный источник энергии. Без такого источника диссипация энергии приведет к затуханию турбулентности за время порядка 10 оборотов (лет), как это следует из оценки Кейпером⁽⁸⁾ времени жизни вихрей.

Вейцеккер⁽³⁾ полагает, что энергия вихрей может пополняться за счет потенциальной энергии облака относительно Солнца. Он считает, что турбулентное трение приводит к удалению от Солнца внешних частей облака и приближению к нему внутренних. В целом потенциальная энергия облака уменьшается, переходя в энергию турбулентного движения. Однако, если бы даже все облако упало на Солнце, то выделившейся при этом потенциальной энергии хватило бы для поддержания турбулентности лишь в течение весьма короткого промежутка времени. Действительно, диссипация энергии турбулентного движения, равная $\varepsilon = \omega^3/\lambda$

на 1 г вещества в 1 сек., должна возмещаться переходом вещества с орбиты периода t_0 на меньшую орбиту с периодом t_1 за время

$$t = \frac{k_2}{6\pi k_1^3} (t_0 - t_1), \quad (12)$$

если средняя относительная скорость $\omega = k_1 v$ и средний размер турбулентной ячейки $\lambda = k_2 r$. При кейперовских значениях $k_1 = 1/80$ и $k_2 = 0,3$ это время будет $t \approx 10^4 (t_0 - t_1)$. Следовательно, облако с турбулентным движением такого масштаба должно было выпасть на Солнце за $10^4 - 10^5$ лет, если оно находилось на месте современных планет. При вейцеккеровских значениях турбулентной скорости ($k_1 \approx 0,1$) ⁽²⁾ время оказывается еще на 2 порядка меньше. Если же учесть, что энергия тратится также на удаление от Солнца внешней части облака, уносящей излишки вращательного момента, то время выпадения облака на Солнце окажется еще меньше. Следовательно, для процесса образования планет остается времени на несколько порядков меньше, чем требуется по схеме Вейцеккера ($\sim 10^8$ лет). Результат не зависит от первоначальной массы облака, поскольку расчет относится к единице массы вещества.

Таким образом, мы приходим к выводу, что «спокойное» протопланетное облако устойчиво по отношению к малым возмущениям, и в нем турбулентность возникнуть не могла. Если на первом этапе существования протопланетного облака была «турбулентная» стадия, то она, повидимому, была весьма краткой и не играла существенной роли в процессе образования планет.

Геофизический институт
Академии наук СССР

Поступило
16 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Э. Гуревич, А. И. Лебединский, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, № 6 (1950). ² С. F. v. Weizsäcker, Zs. Aph., **22**, 319 (1944). ³ С. F. v. Weizsäcker, Zs. Naturforsch., **3a**, 524 (1948). ⁴ R. Lüst, Zs. Naturforsch., **7a**, H. 1, 87 (1952). ⁵ D. ter Haar, Ap. J., **111**, 179 (1950). ⁶ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, 2-е изд., М., 1953, стр. 134. ⁷ С. Чандрасекар, Принципы звездной динамики, М., 1948, стр. 161. ⁸ G. P. Kuiper, Сборн. Astrophysics, N. Y., 1951, p. 357.

Э. И. АДІРОВИЧ и Г. М. ГУРО

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ВРЕМЕНА ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 13 X 1955)

1. Кинетика электронных переходов в полупроводнике (пп), содержащем центры рекомбинации (ловушки) одного типа, описывается уравнениями (см. рис. 1)

$$\frac{dn}{dt} = G - A_3 n p_{\text{л}} + B_3 n_{\text{л}}, \quad \frac{dp}{dt} = G - A_{\text{д}} p n_{\text{л}} + B_{\text{д}} p_{\text{л}},$$

$$n_{\text{л}} + p_{\text{л}} = N_{\text{л}}, \quad p - n - n_{\text{л}} = N_{\text{а}} - N_{\text{д}} - \delta. \quad (1)$$

Последнее уравнение выражает условие нейтральности. Акцепторы и доноры предполагаются полностью ионизованными и на рис. 1 не показаны. $\delta = 0$, если ловушки акцепторные, и $\delta = N_{\text{л}}$, если ловушки донорные. Разбивая все концентрации на равновесную и неравновесную части ($n = n_0 + n'$, $p = p_0 + p'$ и т. д.) и отбрасывая члены, квадратичные относительно неравновесных концентраций, приходим к системе

$$\frac{dn'}{dt} = G - A_3 p_{\text{л}0} n' - A_3 n_0 p'_{\text{л}} + A_3 n_1 n'_{\text{л}},$$

$$\frac{dp'}{dt} = G - A_{\text{д}} n_{\text{л}0} p' - A_{\text{д}} p_0 n'_{\text{л}} + A_{\text{д}} p_1 p'_{\text{л}},$$

$$n'_{\text{л}} = -p', \quad p' = n' + n'_{\text{л}}. \quad (2)$$

Здесь

$$n_0 = N_0 e^{-(E_2 - F)/kT}, \quad p_0 = N_0 e^{-(F - E_1)/kT}$$

$$n_{\text{л}0} = \frac{N_{\text{л}}}{1 + e^{(E_{\text{л}} - F)/kT}}, \quad p_{\text{л}0} = N_{\text{л}} \frac{e^{(E_{\text{л}} - F)/kT}}{1 + e^{(E_{\text{л}} - F)/kT}},$$

$$n_{\text{л}} = \frac{B_3}{A_3} = N_0 e^{-(E_2 - E_{\text{л}})/kT}, \quad p_{\text{л}} = \frac{B_{\text{д}}}{A_{\text{д}}} = N_0 e^{-(E_{\text{л}} - E_1)/kT},$$

$$(3)$$

где F — уровень Ферми; $N_0(T) = 2(2\pi mkT/h^2)^{3/2} = 4,82 \cdot 10^{15} T^{3/2}$.

Решая систему (2) для затухания неравновесных концентраций ($G = 0$) при начальных условиях, соответствующих стационарному режиму ($dn'/dt = dp'/dt = 0$), получаем

$$n' = G\tau_1 e^{-t/\tau_1} + G(\tau_9^{\text{ст}} - \tau_1) e^{-t/\tau_2}, \quad p' = G\tau_1 e^{-t/\tau_1} + G(\tau_{\text{д}}^{\text{ст}} - \tau_1) e^{-t/\tau_2},$$

$$p'_{\text{л}} = -n'_{\text{л}} = G(\tau_9^{\text{ст}} - \tau_{\text{д}}^{\text{ст}}) e^{-t/\tau_2}, \quad (4)$$

если $\tau_1 \ll \tau_2$. Полученное решение содержит четыре временных параметра.

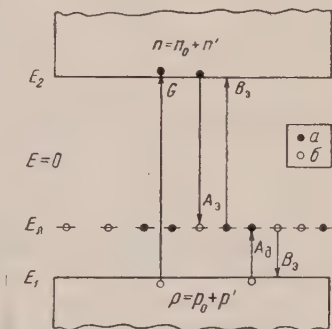


Рис. 1. Схема переходов электронов (а) с дырок (б) в энергетической диаграмме полупроводника

Два из них

$$\tau_9^{\text{ст}} = \tau_0 \frac{1 + \tau_{n0} n_{l0} / (n_0 + p_0) \tau_0}{1 + \frac{\tau_{p0} p_{l0} n_0 + \tau_{n0} n_{l0} p_0}{(n_0 + p_0)^2 \tau_0}}, \quad \tau_d^{\text{ст}} = \tau_0 \frac{1 + \tau_{p0} p_{l0} / (n_0 + p_0) \tau_0}{1 + \frac{\tau_{p0} p_{l0} n_0 + \tau_{n0} n_{l0} p_0}{(n_0 + p_0)^2 \tau_0}} \quad (5)$$

совпадают с временами жизни электронов и дырок по Шокли и Риду*, определяемыми из рассмотрения стационарного режима, когда скорость рекомбинации равна скорости генерации пар. Два других временных параметра равны**

$$\tau_1 = \frac{1}{A_9 p_{l0} + A_9 (n_0 + n_1) + A_d n_{l0} + A_d (p_0 + p_1)} =$$

$$= \frac{N_l}{n_0 + p_0} \frac{\tau_{p0} \tau_{n0}}{\tau_0} \frac{1}{1 + \frac{\tau_{p0} p_{l0} + \tau_{n0} n_{l0}}{(n_0 + p_0) \tau_0}}, \quad \tau_2 = \tau_0 \frac{1 + \frac{\tau_{p0} p_{l0} + \tau_{n0} n_{l0}}{(n_0 + p_0) \tau_0}}{1 + \frac{\tau_{p0} p_{l0} n_0 + \tau_{n0} n_{l0} p_0}{(n_0 + p_0)^2 \tau_0}}, \quad (6)$$

причем, как видно из (4), именно они, а не $\tau_9^{\text{ст}}$ и $\tau_d^{\text{ст}}$ служат характеристическими временами затухания.

2. При малых концентрациях ловушек

$$N_l \ll a(n_0 + n_1 + p_0 + p_1), \quad (7)$$

где a равно меньшему из отношений τ_{p0} / τ_{n0} и τ_{n0} / τ_{p0} ,

$$\tau_2 = \tau_9^{\text{ст}} = \tau_d^{\text{ст}} = \tau_0, \quad \tau_1 \approx \frac{1}{A_9 (n_0 + n_1) + A_d (p_0 + p_1)} = \frac{N_l}{p_0 + n_0} \frac{\tau_{p0} \tau_{n0}}{\tau_0} \ll \tau_0. \quad (8)$$

Обращаясь к (4), видим, что в этом случае

$$n' \approx p' \approx G \tau_0 e^{-t/\tau_0}, \quad (9)$$

т. е. существует одно характеристическое время затухания, совпадающее с временем жизни неравновесных (основных и неосновных) носителей в стационарных условиях.

Рассмотрим случай больших концентраций ловушек, соответствующих обратному знаку неравенства (7). Согласно (5) и (6)

$$\tau_2 \approx \tau_9^{\text{ст}} + \tau_d^{\text{ст}} \approx \tau_{\text{большее}}^{\text{ст}}, \quad \frac{1}{\tau_1} \approx \frac{1}{\tau_9^{\text{ст}}} + \frac{1}{\tau_d^{\text{ст}}} \approx \frac{1}{\tau_{\text{меньшее}}^{\text{ст}}}. \quad (10)$$

Следовательно, при больших концентрациях ловушек процесс затухания определяется двумя характеристическими временами. Из (10) следует, что при разном порядке величин $\tau_9^{\text{ст}}$ и $\tau_d^{\text{ст}}$ время жизни, характеризующее процесс затухания на основном его протяжении, равно не времени жизни неосновных носителей, а большему из времен $\tau_9^{\text{ст}}$ и $\tau_d^{\text{ст}}$, независимо от того, какова основная проводимость пп (э-тип или д-тип).

3. Значения $\tau_d^{\text{ст}}$, $\tau_9^{\text{ст}}$ и τ_2 для германия в зависимости от положения уровня Ферми при $T = T_0 = 300^\circ \text{K}$, $N_l = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $E_l = -0,155 \text{ эВ}$ и $A_9 = A_d$ изображены графически на рис. 2. При прохождении уровня Ферми через ловушки, когда $\tau_9^{\text{ст}} \sim \tau_d^{\text{ст}}$, $\tau_1 \sim \tau_2$, приближенные формулы (6)

$$* \tau_{n0} = \frac{1}{A_9 N_l}; \quad \tau_{p0} = \frac{1}{A_d N_l}; \quad \tau_0 = \tau_{p0} \frac{n_0 + n_1}{n_0 + p_0} + \tau_{n0} \frac{p_0 + p_1}{n_0 + p_0}.$$

** Формулы (6) представляют собой приближенную запись характеристических времен затухания, справедливую при $\tau_1 \ll \tau_2$.

применимы*, и значения τ_2 нанесены по точным формулам. Для сравнения на том же рисунке изображена кривая $\tau_0(F)$.

Сравнивая кривые $\tau_0(F)$ и $\tau_9^{\text{ст}}(F)$, мы видим, что при больших концентрациях ловушек максимум $\tau_9^{\text{ст}}(F)$ смещается в область проводимости ε -типа ($F > 0$).

При перемещении уровня Ферми от валентной зоны к зоне проводимости $\tau = n' / G$ сначала увеличивается вследствие уменьшения $A_9 p_{\text{ло}} n'$ (см. (2) при $dn' / dt = dp' / dt = 0$), а затем, когда этот член становится доста-

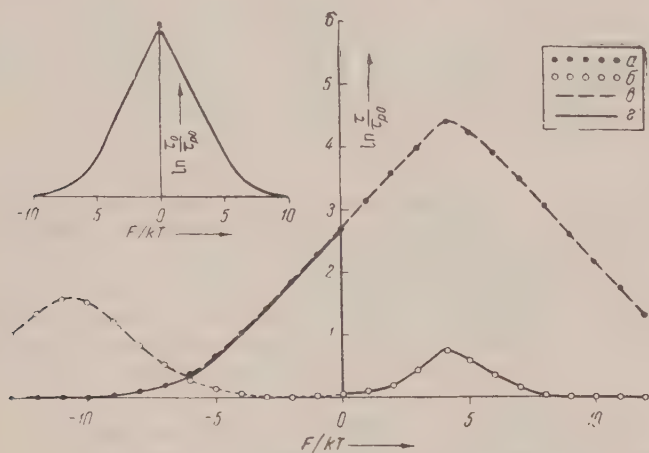


Рис. 2. Зависимость характеристических времен $\tau_9^{\text{ст}}$ (а), $\tau_{\text{д}}^{\text{ст}}$ (б) и τ_2 от положения уровня Ферми. Отдельно показаны кривые Шокли и Риди $\tau(\varepsilon)$ неосновных носителей при малых (отдельный график) и больших (на общем графике) концентрациях ловушек. Кривая ν совпадает с кривой a при значениях F , расположенных правее общей точки пересечения всех кривых, и ν совпадает с b для F , лежащих левее этой точки. Кривая g совпадает с a при $F < 0$ и g совпадает с b при $F > 0$. В интервале между общей точкой пересечения и $F = 0$ совпадают кривые a , g и ν .

точно малым, $\tau_9^{\text{ст}}$ уменьшается вследствие возрастания $A_9 n_0 p'_{\text{л}}$. С увеличением $N_{\text{л}}$ растет отношение $p_{\text{ло}} / p'_{\text{л}}$ при данном F , и поэтому максимум $\tau_9^{\text{ст}}$ смещается в сторону $F > 0$.

В зависимости $\tau_{\text{д}}^{\text{ст}}$ от F на аналогичные эффекты накладывается еще тепловой выброс дырок из ловушек в валентную зону. Поэтому на кривой $\tau_{\text{д}}^{\text{ст}}(F)$ появляется второй (правый) максимум, обусловленный тепловым барьером⁽³⁾ на ловушках, вследствие которого абсолютная скорость ухода дырок из валентной зоны замедляется ($\tau_{\text{д}}^{\text{ст}}$ растет).

В установившемся неравновесном режиме рекомбинация электронов и дырок на ловушках балансируется генерацией пар. При этом $n'_{\text{ст}} / p'_{\text{ст}} = \tau_9^{\text{ст}} / \tau_{\text{д}}^{\text{ст}}$. В момент прекращения генерации возникают некомпенсированные и примерно равные потоки электронов и дырок из зон на ловушки. Если времена жизни $\tau_9^{\text{ст}}$ и $\tau_{\text{д}}^{\text{ст}}$ различны по порядку величины, то на этой первой стадии затухания ($t \sim \tau_1 \sim \tau_{\text{меньшее}}^{\text{ст}}$) заметным образом убывает только меньшая из неравновесных концентраций. В результате увеличивается отношение концентрации соответствующих носителей на ловушках к концентрации их в зоне. Это приводит к замедлению рекомбинации этих носителей вследствие роста отношения числа обратных тепловых выбросов к числу

* Оценки показывают, что в области $|F - E_{\text{л}}| \sim 2kT$ $\tau_1 \sim \tau_2$.

актов захвата. Время жизни их растет до тех пор, пока не становится равным $\tau_{\text{большее}}^{\text{ст}}$, после чего устанавливается квазистационарный режим затухания и все неравновесные концентрации затухают с единым характеристическим временем $\tau_2 = \tau_{\text{большее}}^{\text{ст}}$.

В теории в качестве фундаментальной характеристики вводится понятие времени жизни τ неосновных носителей заряда ^(1,2).

Сравнивая на рис. 2 кривую τ_2 с кривой Шокли и Рида для больших концентраций ловушек, мы видим, что эти кривые совпадают только в интервале $0 > F > E_d$. В том случае, когда ловушки расположены в нижней половине запрещенной зоны, характеристическое время затухания равно времени жизни основных носителей при всех положениях уровня Ферми в электронном полупроводнике, а также в достаточно резко выраженном дырочном полупроводнике. К аналогичному выводу приводит расчет случая $E_d > 0$.

4. Рассмотрим два основных метода измерения времени жизни.

В импульсном методе ⁽⁴⁾ наблюдается осциллографическая развертка процесса затухания неравновесных концентраций носителей заряда, созданных в полупроводнике путем инъекции, практически равномерной по всему объему. Эти условия в точности соответствуют условиям решенной выше задачи. Следовательно, в импульсном методе измеряется не время жизни неосновных носителей, как это предполагают авторы, а τ_2 , которое в большинстве случаев совпадает с временем жизни основных носителей заряда.

Определение времени жизни фотоэлектрическим методом ⁽⁵⁾ осуществляется путем поддержания в неосвещенной части полупроводника стационарного пространственного распределения неосновных носителей заряда. Роль генерации играет здесь дивергенция потока неосновных носителей, диффундирующих из освещаемой области. Но изменение потока с расстоянием, в свою очередь, зависит от скорости рекомбинации. Следовательно, и в этом методе не реализуются исходные условия теории Шокли и Рида (независимость G от τ), и поэтому нельзя в общем случае отождествлять измеряемое τ с $\tau_{\text{неосновных носителей}}^{\text{ст}}$. Расчет этой задачи нами проведен отдельно.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
1 VIII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Shockley, W. Read, Phys. Rev., **87**, 835 (1952) (см. сборн. Полупроводниковые электронные приборы, под ред. А. В. Ржанова, 1953, стр. 121). ² В. Шокли, Теория электронных полупроводников, 1953. ³ Э. И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, 1951, стр. 304. ⁴ D. Navon, R. Bray, H. J. Fan, Proc. I. R. E., **40**, № 11, 1342 (1952) (см. сборн. Полупроводниковые электронные приборы, 1953, стр. 179). ⁵ L. B. Valdes, Proc. I. R. E., **40**, № 11, 1420 (1952).

В. В. АЛПЕРС, И. И. ГУРЕВИЧ и Л. В. СУРКОВА

НАБЛЮДЕНИЕ РОЖДЕНИЙ И РАСПАДОВ НЕСТАБИЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ЭМУЛЬСИОННОЙ КАМЕРЕ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 22 II 1956)

Ранее ⁽¹⁾ были описаны результаты просмотра эмульсионной камеры, облученной космическими лучами в стратосфере в течение 6 час. Подъем камеры был произведен Аэрологической лабораторией Физического института АН СССР в сентябре 1954 г. на высоту 25 км.

При дальнейшем просмотре эмульсионной камеры удалось обнаружить дополнительно еще два τ -мезона и одну Λ^0 -частицу, описание которых и приводится в этой заметке.

Оба τ -мезона были найдены методом систематического просмотра отдельных слоев камеры по площади и идентифицированы по характерной схеме распада $\tau^+ \rightarrow \pi^+ + \pi^+ + \pi^- + Q$. Результаты обработки измерений, относящихся к обоим случаям распада, приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ случая		τ	π^+	π^+	π^-	Q, Мэв	Масса M, m_e
I	Пробег в μ	7600	1040	вычисл. 18000	14600	71,3 \pm 3,7	960,3 \pm 7,3
	Энерг. в Мэв	33,99 \pm 1,1	6,3 \pm 0,2	вычисл. 36,2 \pm 2,6	29,0 \pm 0,96		
II	Пробег в μ	до вых. 14000	3420	22500	вычисл. 9500	71,9 \pm 3,4	960,5 \pm 6,7
	Энерг. в Мэв	—	12,5 \pm 0,4	36,5 \pm 1,2	вычисл. 22,4 \pm 1,8		

Тормозная способность эмульсии, использованной в работе, близка к тормозной способности эмульсий Ильффорд G-5 ⁽¹⁾. Поэтому для определения энергий частиц во всех наблюдаемых случаях использовались таблицы соотношения пробег — энергия для эмульсий Ильффорд G-5 ⁽²⁾. Ошибка при определении энергии частиц по пробегу $\pm 3,3\%$ ⁽¹⁾.

В первом случае из трех π -мезонов, образовавшихся в результате распада первого τ -мезона, два были прослежены до полной их остановки в эмульсионной камере. Один из них оказался π^+ -мезоном с характерным распадом на μ -мезон с пробегом $R_\mu = 595 \mu$. Второй π -мезон в конце своего пробега не образует видимой звезды. Его можно идентифицировать как π^- -мезон. Третий π -мезон прошел в эмульсионной пачке $= 10500 \mu$ и вышел из нее. Различные знаки зарядов остановившихся мезонов не позволили определить знак заряда τ -мезона.

Для определения энергии мезона, вышедшего из пачки, был использован закон сохранения импульса и учитывалась дополнительная ошибка

получающаяся при таком вычислении. Результаты подсчетов показали, что энергия, выделившаяся при распаде описанного τ -мезона, составляет $Q = (71,3 \pm 3,7)$ Мэв и масса $m_\tau = (960,3 \pm 7,3) m_e$. Следы τ -мезона и трех π -мезонов распада лежат в одной плоскости с точностью до 2° .

При просматривании следа τ -мезона от точки распада было обнаружено, что он родился в звезде типа $14 + 3n$. Все лучи звезды прослеживались до остановки или выхода из эмульсионной камеры. Из всех лучей семь оканчиваются в эмульсии. Ни один из лучей звезды не мог быть идентифицирован как K -мезон или гиперон.

Во втором случае, так же как и в первом, два π -мезона остановились в эмульсионной камере, а третий вышел из нее, пройдя 8750 μ до выхода из пачки. Его энергия определена по закону сохранения импульса. Остановившиеся π -мезоны в конце пробега имели характерные $\pi - \mu - e$ распады, т. е. знаки зарядов обоих мезонов положительные. Следовательно, знак заряда распавшегося τ -мезона положителен. Выделившаяся при распаде τ -мезона энергия $Q = (71,9 \pm 3,4)$ Мэв и масса $m_\tau = (960,5 \pm \pm 6,7) m_e$.

Проверка следов π -мезонов на компланарность показала, что все три π -мезона распада лежат в одной плоскости с точностью до 2° . Просмотр этого случая показал, что τ -мезон родился вне эмульсионной камеры. В камере он прошел 14000 μ .

Таблица 2

	Протон	Мезон
Пробег в μ	16500	5600
E в лабораторн. системе коорд. в Мэв	69,81	16,57
E в системе центра инерции в Мэв	$5,0 \pm 0,16$	$32,2 \pm 1,1$

Угол между протоном и π^- -мезоном 150° . $Q = 37,2 \pm 1,2$ Мэв. Масса Λ^0 -частицы $m_{\Lambda^0} = (2182 \pm 2,4) m_e$. Энергия Λ^0 49 Мэв.

Полученное значение энергии, выделившейся при распаде обоих τ -мезонов, несколько меньше принятого в настоящее время среднего значения $Q = (75,0 \pm 0,2)$ Мэв ⁽³⁾, но согласуется с ним в пределах ошибок.

Λ^0 -частица была обнаружена при просматривании следов π -мезонов от места их остановки в эмульсии до звезды рождения. Следы протона и π^- -мезона, образовавшиеся при распаде Λ^0 -частицы по схеме $\Lambda^0 \rightarrow p + \pi^- + Q$, полностью уложились в эмульсионной камере. π^- -мезон, захватываясь ядром, в точке остановки дал трехлучевую звезду.

В табл. 2 приведены все данные измерений и расчетов для Λ^0 и продуктов ее распада.

Полученные значения энергии распада $Q = (37,2 \pm 1,2)$ Мэв и массы $m_{\Lambda^0} = (2182 \pm 2,4) m_e$ хорошо согласуются с принятыми в настоящее время средними значениями $Q = (36,92 \pm 0,22)$ Мэв и $m_{\Lambda^0} = (2181 \pm 0,5) m_e$ ⁽⁴⁾.

Поступило
23 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Алперс, Р. И. Герасимова и др., ДАН, 105, № 2, 236 (1955).
- ² H. Fay, K. Gottshein, K. Hain, Suppl. Nuovo Cim., 11, 234 (1954).
- ³ E. Amaldi, Conf. Intern. sulle part. elem., XLI Congresso Nazionale Fis., Pisa, 12-18 giugno, 1, 1955. ⁴ C. Castagnoli, M. Friedlander et al., Suppl. Nuovo Cim., 12, 464 (1954).

Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН и И. В. БРАНДТ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 30 000 АТМОСФЕР

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 9 VIII 1955)

В настоящее время диапазон давлений, при котором возможны исследования вещества, значительно возрос, и стало очевидным, что высокие давления могут приводить не только к уменьшению расстояния между молекулами или атомами, но и к электронным переходам внутри атома. Выяснения Штейнгеймера ⁽¹⁾ (по предложению Ферма) для цезия, а также рентгенографические исследования Лаусона и Тинг Юан-таня ⁽²⁾, произведенные ими при давлениях до 14 000 атм., подтверждают такую возможность.

Л. Ф. Верещагиным и А. И. Лихтером ⁽³⁾ путем анализа хода коэффициента сжимаемости в зависимости от давления различных элементов было установлено, что при давлениях в 10 000 атм. наблюдается для всех элементов в периодической системы Менделеева общее уменьшение величины $\frac{1}{V_0} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T$ (где V_0 — объем элемента, занимаемый им при атмосферном давлении, V — объем при давлении P). Кроме того, наблюдаются нарушения периодической зависимости $\frac{1}{V_0} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T$ от порядкового номера элемента при давлениях порядка 10^5 атм.

Бриджмен ⁽⁴⁾ наблюдал при давлениях до 60 000 атм. изменения в валентности элементов. Так например, SnO_2 под давлением переходит в SnO .

Так как при давлениях выше 1000 атм. кривых $V—P$ часто наблюдаются разрывы непрерывности, что обычно связывают с изменениями в структуре кристаллической решетки, то в свете работ ⁽¹⁻⁴⁾ возникает вопрос — в каких случаях скачок в объеме сжимаемого вещества связан с действительно имеющим место полиморфным превращением, а в каких случаях этот скачок необходимо отнести к электронным переходам внутри атома. Ответ на этот вопрос может дать только рентгенограмма, снятая от вещества, находящегося под давлением. Нами была разработана для этих целей камера для съемки рентгенограмм по методу Дебая при давлениях до 30 000 атм. (см. рис. 1).

Исследуемое вещество 1 находилось внутри конуса 2 из бериллия, весь прозрачного для рентгеновских лучей. Давление на исследуемый образец передавалось при помощи лития от поршней 3 и 4 из сплава ВК-8. Так как конус из бериллия не в состоянии выдержать столь высокое внутреннее гидростатическое давление, нами использован метод поддержки:

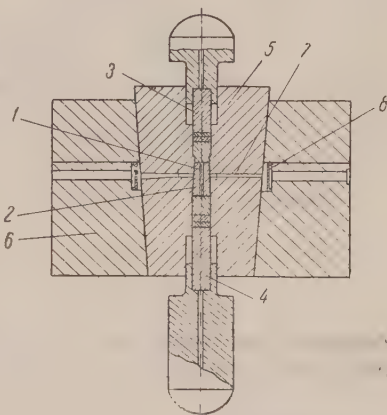


Рис. 1

конус 2 помещался в конус 5 из стали, находящийся в стальной оправке 6. Щель 7 диаметром в 2 мм в стальном конусе 5 позволяет рентгеновским лучам падать на образец, находящийся под давлением, и выходить из бериллиевого конуса в результате отражений от различных плоскостей кристаллической решетки. Эти лучи падают на фотографическую пленку, укрепленную на держателе 8. Вся камера помещается под гидравлический пресс I и вблизи нее устанавливается рентгеновская трубка II (см. рис. 2).

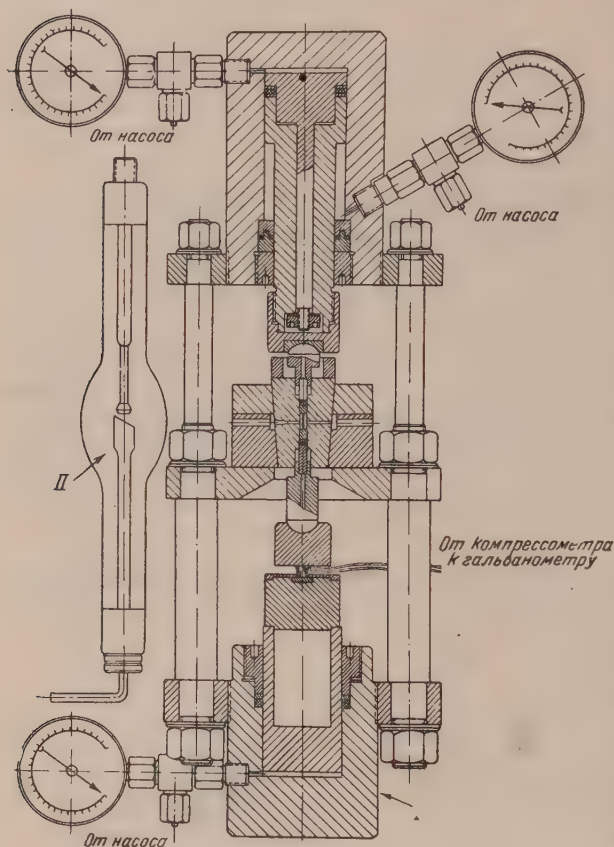


Рис. 2

При помощи этой камеры нами были сняты рентгенограммы висмута при атмосферном давлении и при давлении в 30 000 атм., т. е. выше давления, при котором у висмута наблюдается уменьшение объема приблизительно на 8,6% скачком.

Как показывают рентгенограммы образца висмута, находящегося при атмосферном давлении и при давлении в 30 000 атм., это изменение в объеме должно быть связано с изменением в кристаллической структуре, а не с электронными переходами внутри атома.

Кристаллическая решетка висмута при атмосферном давлении ромбоэдрическая. Структура висмута в его полиморфной модификации выше 25 000 атм. нами расшифровывается.

Лаборатория физики сверхвысоких давлений
Академии наук СССР

Поступило
25 VII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Sternheimer, Phys. Rev., 78, 235 (1950). ² A. W. Lawson, Ting Yuan-Tang, Phys. Rev., 76, 301 (1949). ³ Л. Ф. Верещагин, А. И. Лихтер, ДАН, 86, № 4, 745 (1952). ⁴ P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., 71, 387 (1937).

Р. И. ГАРБЕР, член-корреспондент АН СССР И. В. ОБРЕИМОВ
и Л. М. ПОЛЯКОВ

ОБРАЗОВАНИЕ УЛЬТРАМИКРОСКОПИЧЕСКИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КАМЕННОЙ СОЛИ

Известно, что при пластической деформации каменной соли образуются полосы скольжения», которые легко обнаруживаются как по двойному лучепреломлению, так и по изменениям абсолютного значения показателя преломления (^{1,2}). Исследования показали, что в таком кристалле имеются более или менее однородно искаженные прослойки, приблизительно ориентированные параллельно плоскостям (110) (^{3,4}). Естественно было ожидать, что от таких прослоек должен отражаться внутри кристалла свет. Наблюдения свыше 20-летней давности (И. В. Обреимов, А. В. Степанов и др.) подтвердили это предположение. Тогда же было замечено, что обычные пробы соли сильно затрудняют детальное исследование этого явления, которое обнаруживалось только при достаточно жесткой деформации.

Более детальное исследование позволило обнаружить возникновение при сравнительно небольших деформациях диффузного рассеяния света, которое оказалось настолько сильным, что удается наблюдать и фотографировать типичные явления Тиндалля. Для образцов, подвергающихся сжатию или растяжению вдоль ребра куба, вполне достаточно напряжения 110–120 Г/мм², чтобы уже можно было констатировать наличие этого эффекта. Релеевский характер поляризации и угловой зависимости интенсивности рассеянного света дает основание считать, что при этих напряжениях возникают ультрамикроскопические неоднородности, диффузно распределенные в кристалле.

При выполнении исследования были использованы образцы естественной каменной соли, предоставленные нам Управлением рудника м. К. Либкнехта. Соль раскалывалась по плоскостям спайности на призмочки различных размеров, которые перед отжигом проверялись на отсутствие рубых пороков. Отжиг производился при температуре 650° в течение 36 час. Нагрев и охлаждение проводились вместе с печью. В тех случаях, когда образец охлаждался на воздухе, возникали характерные термические напряжения и связанные с ними полосы скольжения. Интересно, что в таких образцах, как правило, также наблюдается диффузное рассеяние света, сходное с рассеянием, возникающим при растяжении и сжатии.

Температура и продолжительность отжига были выбраны в соответствии с данными, содержащимися в работе И. В. Обреимова и Л. В. Шубникова (⁴). В работе Г. С. Ландсберга и С. Л. Манделъштама (⁵) отмечается, что при более высоких температурах отжига наблюдается помутнение, которое эти авторы приписывают влиянию рекристаллизации. По нашим наблюдениям, помутнение при более высоких температурах отжига связано, в основном, с образованием пузырей внутри кристалла, происхождение которых нам пока установить не удалось.

Отожженные кристаллы испытывались на установке, позволившей при сжатии или сжатии измерять усилие и деформацию и одновременно изучать рассеяние света внутри кристалла. Схема этой установки приведена на рис. 1. Помимо этого, кристаллы по мере надобности переносились на столик обыкновенного поляризационного микроскопа, где изучались появляющиеся при деформации полосы скольжения. Для ослабления рас-

сеяния и отражения на поверхности кристаллов к ним приклеивались покровные стекла при помощи капелек гвоздичного масла.

Как правило, при небольших напряжениях раньше всего появляются полосы скольжения; при этом в кристалле еще не обнаруживается рассеяния света. При увеличении напряжений появляется слабое рассеяние которое приводит к обнаружению свечения конуса вблизи его вершины как это видно на рис. 2 (два светлых пятна справа и слева от конуса образуются в результате рассеяния на дефектах поверхности кристалла в местах входа и выхода первичного пучка света). Дальнейшая деформация приводит к усилению рассеяния и яркому однородному свечению всего светового конуса внутри кристалла.

При наблюдениях внутреннего рассеяния полосы скольжения не проявляются; рассеяние кажется одинаковым во всех частях кристалла. Если

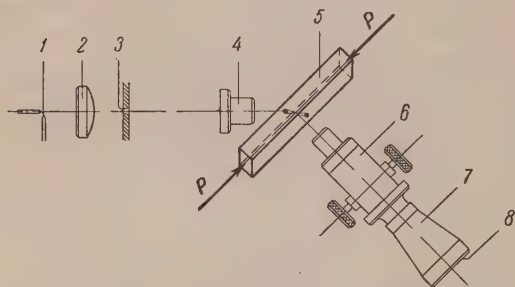


Рис. 1. Схема установки. 1 — источник света — угольная дуга; 2 — конденсатор; 3 — диафрагма; 4 — микрообъектив; 5 — кристалл под нагрузкой P ; 6 — микроскоп; 7 — фотонасадка; 8 — экран фотопластины

такой кристалл подвергнуть повторному отжигу, то сначала исчезают полосы скольжения, и лишь впоследствии, при более длительных отжигах, удается устранять и те неоднородности, которые являются причиной рассеяния света внутри кристалла. В тех случаях, когда деформация целиком упруга или когда имеет место одно лишь двойникование (кальцит, натриевая селитра), рассеяние света не обнаруживается. Как было сказано, одного появления

полос скольжения также недостаточно для возникновения диффузного рассеяния света. В целях проверки возможного влияния микротрещин некоторые образцы деформировались в воде. В этих случаях, как и при деформации на воздухе, диффузное рассеяние неизменно появлялось.

Анизотропия кристаллов оказывает влияние на предельные напряжения, необходимые для возникновения рассеяния. Так например, для каменной соли при сжатии вдоль ребра куба, как было указано, предельные нормальные напряжения составляют $110-120 \text{ Г/мм}^2$, а при сжатии вдоль диагонали грани $[110]$ необходимые напряжения возрастают до $550-600 \text{ Г/мм}^2$. Столь сильные изменения предельных напряжений невозможно связать с простым законом предельных касательных напряжений в плоскости (110) и в направлении $[110]$. В этом случае отношение нормальных напряжений должно бы составлять 2,3, а не 4,6—5,4, как это следует из приведенных данных.

Описанные здесь наблюдения позволяют утверждать, что при пластической деформации образуются ультрамикроскопические неоднородности наряду с полосами скольжения. Такие неоднородности могут образоваться как результат местных сдвигов и разрывов. В последнем случае само явление пластического течения можно было бы описать как ряд локальных разрывов и последующих актов восстановления сплошности, разрывающихся в ультрамикроскопических областях кристалла.

Физико-технический институт
Академии наук УССР
Харьков

Поступило
9 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. В. Обреимов, Л. В. Шубников, ЖРФО, 58, 817 (1926).
- ² Р. И. Гарбер, ЖЭТФ, 8, 746 (1938). ³ И. В. Обреимов, Н. А. Бриллиантов, ЖЭТФ, 5, 330 (1935).
- ⁴ Р. И. Гарбер, ЖЭТФ, 6, 176 (1936).
- ⁵ Г. Е. Ландсберг, С. Л. Мандельштам, Zs. f. Phys., 73, 502 (1931).

К статье Р. И. Гарбера и др., стр. 425

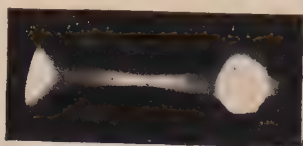
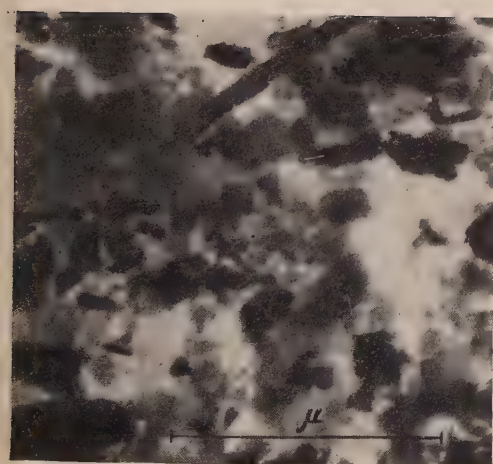
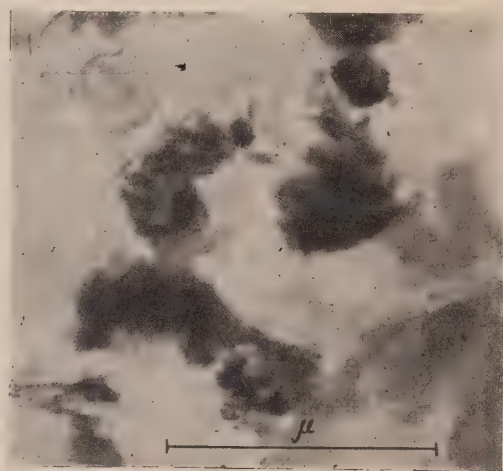


Рис. 2

К статье С. Н. Алешина и Л. Г. Рекшинской, стр. 54б



a



б

Рис. 2. Электронномикроскопические снимки желтоземной разновидности краснозема, не обработанного (а) и обработанного соляной кислотой (б)

П. С. КИРЕЕВ *

ИЗОТОПИЧЕСКИЙ СДВИГ В СПЕКТРЕ He II

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 8 XII 1955)

Исследование изотопического сдвига на линиях водородоподобных атомов представляет большой интерес, поскольку теоретически этот вопрос решается более точно, чем для всех остальных элементов. Исследуя линии изотопов, состоящих из различного числа нуклонов, и учитывая простой эффект массы, мы можем непосредственным образом судить о влиянии структуры ядра на излучение.

Изотопический эффект исследован на линиях водорода. В данной работе исследуется изотопический сдвиг на линии ионизированного гелия He^3II и He^4II для перехода $n = 4 \rightarrow n = 3$.

Оптическая схема и источник для He^3 описаны ранее ⁽¹⁾. Свечение He^4 возбуждалось в алюминиевом полом катоде с охлаждением жидким азотом. Для разрешения структуры применялся эталон Фабри — Перо с толщиной промежутка 2 и 2,5 мм. Коэффициент отражения зеркал в исследованной области равен 88%. Спектры He^3II и He^4II фотографировались на пленку. Источники света располагались симметрично относительно оптической оси спектрографа. Поворотом зеркала, расположенного на оси, можно было направлять на



Рис. 1

эталон излучение одного из источников света. Изменением положения кассеты и поворотом зеркала можно получать интерференционную картину линии каждого изотопа. Если положение кассеты не меняется, то на пленке получается наложение интерференционных картин линий изотопов. Меняя при этом ширину щели спектрографа, можно легко отождествить компоненты линий.

Измерение диаметров интерференционных колец проводилось на компараторе ИЗА-2. Обработка результатов проводилась методом прямоугольных таблиц. Имеется хорошее совпадение результатов для сдвига, полученных по снимкам линий отдельных изотопов, и по снимкам, содержащим интерференционную картину двух линий.

На рис. 1 приведена схема положения интенсивных компонент линий He^4 (один порядок) и He^3 (два порядка), полученных с эталоном толщиной 2,5 мм с малым временем экспозиции. Линии расположены удобно для измерений. Изотопический сдвиг, найденный по положению всех компонент, равен $\delta\nu = 0,932 \text{ см}^{-1}$. Изотопический сдвиг, обусловленный только различием масс изотопов гелия, равен $0,957 \text{ см}^{-1}$. Полученный нами результат меньше теоретической величины сдвига. Расхождение с теоретическим значением лежит, по видимому, за пределами ошибок.

В заключение выражаю искреннюю благодарность Ф. А. Королеву за постоянную помощь при проведении данной работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. С. Киреев, ДАН, 108, № 2 (1956).

М. Н. МАРКОВ

БОЛОМЕТРЫ ИЗ СПЛАВА ВИСМУТА СО СВИНЦОМ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 25 VII 1955)

Важнейшими параметрами болометров, применяемых при измерении модулированного инфракрасного излучения, которые определяют пороговую чувствительность являются: их постоянная времени τ , коэффициент преобразования на нулевой частоте S_0 (в/вт) и уровень электрических флуктуаций (шум) ^(1,2). У болометров, изготовленных методом испарения в вакууме, величина коэффициента преобразования S_0 до сих пор обычно была значительно меньше, а величина шумов в ряде случаев больше, чем у болометров, изготовленных из тех же материалов другими методами (например, прокаткой и т. п.), хотя величина постоянной времени была обычно очень мала ^(3,4). Таким образом, болометры, полученные методом испарения в вакууме, обладали значительными преимуществами в изготовлении, но имели чувствительность ниже, чем болометры, изготовленные другими, более сложными и трудоемкими методами.

С целью улучшения параметров болометров, полученных методом испарения, нами было предпринято исследование висмутовых болометров Ф-1, применявшихся в автоматическом инфракрасном спектрометре ФИАН ⁽⁵⁾.

1. Выражение для порога чувствительности болометра может быть получено в виде:

$$Q_{\min} = \frac{\pi^2}{4} \left(\frac{4kT\kappa F \Delta f}{\varepsilon_1^2} + \frac{32kTR_{6T}\kappa^2 F^2 \Delta f}{\varepsilon_1^2 \beta^2 U_M^2} (1 + 4\pi^2 f_m^2 \tau^2) \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где Q_{\min} — мощность потока инфракрасного излучения, вызывающая сигнал, равный по величине корню из среднего квадрата шума; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура полоски болометра; F — площадь приемной поверхности; κ — константа охлаждения (потери тепла с единицы поверхности при градиенте температуры 1°); ε_1 — коэффициент поглощения приемной поверхности; Δf — полоса пропускаемых частот усилительно-регистрирующего устройства; R_{6T} — сопротивление болометрической полоски при рабочей температуре; $\beta = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T}$ — относительный температурный коэффициент сопротивления болометра; U_M — напряжение питания моста болометра; f_m — частота модуляции потока излучения (модуляция прямоугольная); $\tau = C/\kappa$ — постоянная времени болометра (C — теплоемкость болометра).

Здесь первый член обусловлен флуктуациями температуры полоски болометра, а второй член так называемым «джонсоновским» шумом. У большинства существующих в настоящее время тепловых приемников света второй член в 5—10 раз больше, чем первый. При наличии у приемников дополнительного шума (например, «токового», разного рода помех и т. п.) в формуле появляются новые члены, так как этот шум приводит к повышению порога чувствительности. Из литературы известно, в частности ^(3, 6, 9), что тонкие испаренные слои металлов при прохождении через

их тока имеют шумы большие, чем «джонсоновские». Этот «токовый» шум обычно связывается со спонтанными изменениями сопротивления слоя при прохождении тока. Величина этого шума зависит, как правило, от структуры слоя, технологии его изготовления и т. п. Одной из задач нашего исследования являлось выяснение условий, при которых эти дополнительные шумы могут быть сведены к минимуму.

2. Известно, что у висмута знак и абсолютная величина температурного коэффициента сопротивления зависят от небольших примесей ($\sim 0,1\%$) свинца, олова и других металлов (^{7, 8}). С другой стороны, у полученных испарением тонких слоев $\beta < 0$, в среднем вдвое меньше, чем у массивного висмута, и зависит от толщины (^{3, 6}). Однако сведений относительно чистоты применявшегося при испарении висмута в литературе не имеется. Поэтому мы исследовали зависимость β от температуры в интервале $20-100^\circ$) для слоев из чистого висмута. (Степень чистоты висмута была проверена при помощи спектрального анализа до и после испарения. Оказалось, что в процессе испарения происходит очистка висмута от основных примесей свинца и серебра, так что концентрация примесей в испаренном материале составляет $\sim 10^{-3}\%$.) Испарение производилось на слюлионидную подложку в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.

Было установлено, что, оставаясь всегда отрицательным, температурный

коэффициент сопротивления (при нашей технологии изготовления слоев) зависит от толщины, которая оценивалась по сопротивлению квадрата со стороной 1 см (R_\square). Измерения проводились для слоев с сопротивлениями квадрата 10; 30; 100 и 200 ом, что представляет ориентировочно толщины от 0,1 до 0,01 μ . Аналогичные измерения были проведены со слоями, полученными из различных сплавов висмута со свинцом. При этом оказалось, что слои как из наиболее чистого висмута, так и из всех применявшихся сплавов имеют максимальный температурный коэффициент сопротивления (также отрицательный по знаку) при толщинах, соответствующих $R_\square \sim 30-40$ ом. Наибольшее значение β имеют слои из сплава состава 99,4 вес. % Вi и 0,6 вес. % Pb, полученные при температуре испарения $700-800^\circ$. Зависимость величины β от температуры слоя для различных сплавов и чистого висмута при толщине слоя, соответствующей $R_\square \sim 30-40$ ом, показана на рис. 1. Зависимость β для таких слоев от концентрации свинца в сплаве для температуры

слоя 85° показана на рис. 2. Важно отметить, что слой из сплава сохраняет высокий температурный коэффициент и при больших температурах слоя, что существенно, так как минимум Q_{\min} получается, как показывает анализ формулы (1), при температуре слоя $T = \frac{4}{3}T_0$ (T_0 — абсолютная температура окружающей среды), т. е. для $T = 300^\circ\text{K}$ при 0°K .

3. Для выяснения условий, при которых болометры имеют «токовые» шумы, и для точного определения пороговой чувствительности испаренных

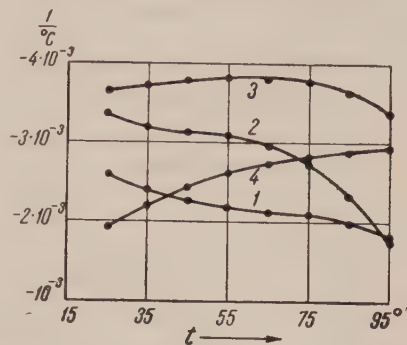


Рис. 1. 1 — чистый висмут, $R_\square \sim 30$ ом; 2 — сплав 99,9% Вi и 0,1 % Pb, $R_\square \sim 30$ ом; 3 — сплав 99,4% Вi и 0,6% Pb, $R_\square \sim 30$ ом; 4 — сплав 98,9% Вi и 1,1% Pb, $R_\square \sim 30$ ом

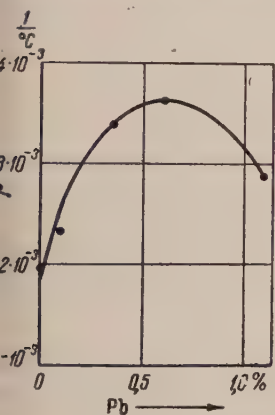


Рис. 2. $t = 85^\circ$, $R_\square \sim 30$ ом

болометров необходимы достаточно точные и прямые измерения уровня шума. Мы выполнили такие измерения (с точностью $\sim 10\%$) при помощи усилительного устройства, подобного примененному в спектрофотометре ФИАН ⁽¹⁰⁾. Предварительные исследования показали, что усилительное устройство имеет собственный уровень шума, соответствующий эквивалентному шумовому сопротивлению 20 ом. Так как одним из признаков «токового» шума является зависимость его уровня от величины протекающего через сопротивление тока, то мы производили измерения при различных напряжениях питания моста болометра.

Исследовались слои из чистого висмута, из технического висмута (имеющего 0,1% Pb) и из сплава 99,4% Bi с 0,6% Pb. Шумы слоев измерялись относительно шума проволочного сопротивления той же величины, что и сопротивление слоя. Установлено, что слои с сопротивлением $R_{\square} \sim 30$ ом и менее не имеют добавочных «токовых» шумов и «шумят» как проволочные

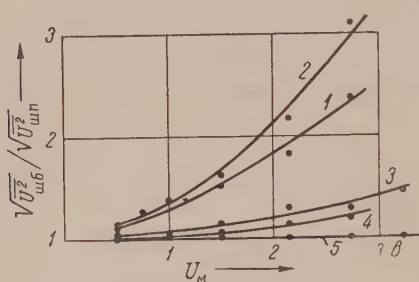


Рис. 3. 1 — сплав 99% Bi и 0,1% Pb, $R_{\square} \sim 200$ ом; 2 — чистый висмут, $R_{\square} \sim 200$ ом; 3 — чистый висмут, $R_{\square} \sim 100$ ом; 4 — сплав 99,4% Bi и 0,6% Pb, $R_{\square} \sim 200$ ом; 5 — чистый висмут и сплавы, $R_{\square} \leq 30-40$ ом

сопротивления. Более тонкие слои имеют больший уровень шума, который зависит от величины тока в слое. Слои из сплава висмута со свинцом имеют при тех же сопротивлениях квадрата значительно меньший уровень добавочного шума, что, повидимому, объясняется большей толщиной их, так как сплав имеет значительно большее удельное сопротивление, чем чистый висмут (в 1,5—2,5 раза) ⁽⁸⁾. Зависимость отношения корня из среднего квадрата шума болометра к корню из среднего квадрата шума проволочного сопротивления от напряжения питания моста болометра показана на рис. 3.

4. Большое значение для уменьшения порога чувствительности имеет коэффициент поглощения приемной поверхности. Исследования поглощения слоев испаренного висмута и висмута, покрытого слоем висмутовой «черни», в области от 1 до 15 μ (проведенные на спектрофотометре ФИАН), показали, что испаренные слои висмута обладают весьма малым поглощением (особенно в области от 4 до 15 μ) и что «чернение» увеличивает поглощение в области 1—3 μ в 2—3 раза, а в области 4—15 μ в 5—20 раз. Соответствующий слой висмутовой «черни» увеличивает тепловую емкость, а поэтому и постоянную времени болометра всего на 15—20%.

5. С учетом произведенных исследований нами был построен болометр из сплава 99,4% Bi и 0,6% Pb с толщиной висмутового слоя, соответствующего сопротивлению квадрата 30—40 ом, и толщиной подложки 0,02 — 0,03 μ . Конструкция основания и баллона болометра была использована от болометра Ф-1 ⁽⁵⁾. Измерение порога чувствительности проводилось со свечой Гефнера в качестве источника излучения.

В табл. 1 для этих болометров приведены пороговая чувствительность в сравнительных условиях Джонса ⁽¹⁾ (H_m), а также пороговая чувствительность в условиях сравнения, которые мы считаем наиболее подходящими для приемников, предназначенных для спектрометрии при использовании модуляционных методов (Q_{m1}). Наши условия следующие: 1) приемник освещается прямоугольно-модулированным светом с частотой не ниже 5 гц; 2) среднее значение сигнала и корень из среднего квадрата шума меряются после селективного усилителя ($\Delta f = 2-10$ гц) измерителем с постоянной

времени 1 сек.; 3) минимальный чувствительный поток будет при этом соответствовать такому электрическому сигналу, средняя величина которого равняется корню из среднего квадрата шума; 4) площадь приемной поверхности может быть любой, но не менее чем $0,2 \times 2 \text{ мм}^2$. В табл. 1 приводятся также данные лучших тепловых приемников света, большинство которых взято из статьи Джонса (2).

Таблица 1

Приемник	τ , м сек	F , мм^2	S_0 , $\frac{\text{В}}{\text{ВТ}}$	H_m , 10^{-10} ВТ	Q_{m1} , 10^{-10} ВТ
Сверхпроводящий болометр 22-k- $\frac{1}{4}$	10	1,8	—	0,216	0,06
Термистор S-19	5,9	0,6	730	25,5	2,9
Платиновый болометр (Baird)	4,1	0,2	—	16,0	0,9
Испаренный болометр (Polaroid Ni 347)	7,2	4,5	1,6	14,7	5,3
Термопара Перкин-Елмер	17	0,4	10	3,47	0,57
Испаренная термопара Гарриса 2	13,3	11,0	0,33	50	37,6
Пневматический приемник Голея	20	7,0	—	1,03	0,76
Болометр Ф-I (В1)	35	7,5	0,3	66,0	66,0
Болометр Ф-II (сплав)	18	2,25	15	2,6	1,0
Болометр Ф-III (сплав)	18	0,4	33	2,6	0,45

При сопоставлении данных видно, что болометры из сплава висмута со свинцом, изготовленные путем испарения в вакууме на целлулоидную подложку, при правильном выборе толщины металлического слоя и подложки, а также давления в баллоне и режима работы моста болометра имеют порог чувствительности ниже, чем болометры, изготовленные другими методами, и сравнимы с лучшими тепловыми приемниками света, работающими при комнатной температуре.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую благодарность кад. Г. С. Ландсбергу и В. И. Малышеву за постоянный интерес и обсуждение работы, а также С. С. Дудукину за помощь в изготовлении болометров.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
4 VII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Clark Jones, J. Opt. Soc. Am., 39, 327 (1949). ² R. Clark Jones, J. Opt. Soc. Am., 39, 344 (1949). ³ B. H. Billins, W. L. Hyde, E. F. Barr, J. Opt. Soc. Am., 37, 123 (1947). ⁴ W. Langton, J. Opt. Soc. Am., 36, 355 (A) (1946). ⁵ В. И. Малышев, М. Н. Марков, А. А. Шубин, ДАН, 86, 273 (1952). ⁶ M. Czerny, W. Kofink, W. Lippert, Ann. d. Phys., 8, 65 (1950). ⁷ N. Thompson, Proc. Roy. Soc., A 155, 111 (1936). ⁸ Г. А. Иванов, А. Р. Регель, ЖТФ, 25, 39, 49 (1955). ⁹ C. J. Christensen, C. G. Pearson, Bell Syst. Techn. J., 15, 197 (1936). ¹⁰ М. Н. Марков, ЖТФ, 24, 1867 (1951).

А. Н. МАТВЕЕВ

О ВЛИЯНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ НА СИНХРОТРОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ЖЕСТКОЙ ФОКУСИРОВКЕ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 15 X 1955)

1. Рассмотрение бетатронных колебаний, индуцированных излучением, проведенное нами в предыдущей работе ⁽¹⁾, показало, что жесткая фокусировка довольно значительно уменьшает амплитуду этих колебаний, и поэтому с точки зрения бетатронных колебаний при энергии электронов в несколько Бэв весьма вероятной является неизбежность перехода к жесткой фокусировке. Для более полного выяснения этого вопроса необходимо рассмотреть также и синхротронные колебания. В случае мягкой фокусировки синхротронные колебания электронов, индуцированные излучением, были рассмотрены Сандсом ⁽²⁾. Следует заметить, что механизм возбуждения этих колебаний, рассмотренных Сандсом, идентичен с тем, который ранее был указан А. А. Соколовым и И. М. Терновым (см. примечание при корректуре в ⁽³⁾).

2. Нас интересует область высоких энергий. При этих условиях можно пренебречь эффектами, связанными с изменением скорости при небольших изменениях энергии частицы $((\Delta v/v) = (mc^2/E)^2 (\Delta E/E))$, и с изменением величины равновесной энергии E_s , т. е. с величинами $\sim \dot{E}_s$. Тогда можно написать уравнение

$$\frac{d}{d\mu} (E - E_s) = eV_0 (\cos \varphi - \cos \varphi_s) - (I - I_s). \quad (1)$$

В этом уравнении E — энергия частицы; φ — фаза прохода высокочастотного поля; I — величина энергии излучения за один оборот; μ — число проходов ускоряющего промежутка; eV_0 — величина амплитуды высокочастотного поля. Индексом s обозначены равновесные значения величин. Для I_s известно выражение

$$I_s = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{R_s} \left(\frac{E_s}{mc^2} \right)^4, \quad (2)$$

а величину $\delta I = I - I_s$ необходимо вычислить. Для этого можно воспользоваться хорошо известной формулой

$$\Delta P_i = \frac{2e^4}{3m^2c^5} \int (F_{\mu\nu} u_\nu)^2 dx_i, \quad (3)$$

которая при рассматриваемых условиях дает соотношение

$$\delta I = 2I_s \frac{\delta E}{E_s} + \frac{2e^4}{3m^2c^4} \left(\frac{E_s}{mc^2} \right)^2 \int_0^{2\pi} \delta (H^2 R) d\vartheta, \quad (4)$$

принимая, ввиду того, что $\delta H^2 = -2nH_s^2 \delta R(\vartheta)$, следующий вид:

$$\delta I = \frac{I_s}{2\pi R_s} \left\{ 4\pi R_s \frac{\delta E}{E_s} + \int_0^{2\pi} [1 - 2n(\vartheta)] \delta R(\vartheta) d\vartheta \right\}. \quad (5)$$

Величины, относящиеся к дефокусирующим относительно радиальных движений частям секторов, будем обозначать индексом (1), к фокусирующим — индексом (2), число секторов N , углы раствора частей $\nu^{(1)}$ и $\nu^{(2)}$, $\nu^{(1)} + \nu^{(2)} = 2\pi/N$. Величина $\delta R(\vartheta)$ удовлетворяет уравнениям

$$\frac{d^2}{d\vartheta^2} [\delta R^{(i)}] + (1 - n_i) [\delta R^{(i)} - \Delta^{(i)}] = 0, \quad \Delta^{(i)} = \frac{R_s}{1 - n_i} \frac{\delta E}{E_s}, \quad (6)$$

решение которых в k -м секторе записывается в виде

$$\delta R_k^{(1)} = A_k^{(1)} \operatorname{sh} \sqrt{n_1 - 1} \vartheta + B_k^{(1)} \operatorname{ch} \sqrt{n_1 - 1} \vartheta + \Delta^{(1)}, \quad (7)$$

$$\delta R_k^{(2)} = A_k^{(2)} \sin \sqrt{|n_2| + 1} \vartheta + B_k^{(2)} \cos \sqrt{|n_2| + 1} \vartheta + \Delta^{(2)},$$

а для коэффициентов $A_k^{(i)}$, $B_k^{(i)}$ получаются выражения

$$A_k^{(1)} = A^{(1)} \cos(qk + a^{(1)}) + \frac{(1 - bd - \eta ac) \eta^{-1} c + (ad - \eta^{-1} bc)(1 - d)}{2(1 - \cos q)} [\Delta^{(2)} - \Delta^{(1)}],$$

$$B_k^{(1)} = B^{(1)} \cos(qk + b^{(1)}) + \frac{(1 - bd + \eta^{-1} ac)(1 - d) + (ad + \eta bc) \eta^{-1} c}{2(1 - \cos q)} [\Delta^{(2)} - \Delta^{(1)}],$$

$$A_k^{(2)} = A^{(2)} \cos(qk + a^{(2)}) + \frac{(1 - bd + \eta^{-1} ac) \eta a + (-bc + \eta ad)(b - 1)}{2(1 - \cos q)} [\Delta^{(2)} - \Delta^{(1)}],$$

$$B_k^{(2)} = B^{(2)} \cos(qk + b^{(2)}) + \frac{(1 - bd - \eta ac)(b - 1) + (bc + \eta^{-1} ad) \eta a}{2(1 - \cos q)} [\Delta^{(2)} - \Delta^{(1)}], \quad (8)$$

в которых $A^{(i)}$, $B^{(i)}$, $a^{(i)}$, $b^{(i)}$ определяются начальными условиями, а a , b , c , d , η , q имеют те же значения, что и в равенстве (3) работы (1).

Подставляя (7) в (5), учитывая (8) и принимая во внимание, что осциллирующие члены, зависящие от начальных условий, в среднем вклада в интеграл не дадут, получим для δI равенство

$$\delta I = I_s \sigma \delta E / E_s \quad (9)$$

в котором

$$\sigma = \frac{N}{2\pi} (\nu^{(1)} \sigma^{(1)} + \nu^{(2)} \sigma^{(2)}), \quad \sigma^{(i)} = 2 + (1 - 2n_i) \alpha^{(i)},$$

$$\alpha^{(1)} = \frac{1}{1 - n_1} \left(1 + \frac{\kappa}{\nu_1} \frac{n_1 - n_2}{(1 - n_1)(1 - n_2)} \right), \quad \alpha^{(2)} = \frac{1}{1 - n_2} \left(1 - \frac{\kappa}{\nu_2} \frac{n_1 - n_2}{(1 - n_1)(1 - n_2)} \right),$$

$$\kappa = \frac{V \sqrt{n_1 - 1} a (1 - d) + V \sqrt{|n_2| + 1} c (b - 1)}{1 - \cos q}, \quad \nu_i \equiv \nu^{(i)}.$$

Вычисление изменения длины орбиты δS при изменении энергии на величину $\delta E = E - E_s$ производится по формуле

$$\delta S = \int_0^{2\pi} \delta R(\vartheta) d\vartheta, \quad (10)$$

приводящей к соотношению

$$\delta S = 2\pi \alpha R_s \delta E / E_s, \quad (11)$$

в котором $\alpha = (N/2\pi) \sum_{i=1,2} \alpha^{(i)} \nu^{(i)}$, а величины $\alpha^{(i)}$ определены в равенстве (9). Можно показать, что в случае $\nu^{(1)} = \nu^{(2)}$ формула (11) переходит в соответствующую формулу (8) работы (4).

Обозначая через L длину всех прямолинейных участков в синхротроне, а через $\Psi = \varphi - \varphi_s$ — отклонение от равновесной фазы и считая, что ускорение производится на k -й гармонике высокочастотного поля, на основе вычисленных выше соотношений получим равенство

$$\ddot{\Psi} = k\omega \frac{\alpha}{\lambda} \frac{\delta E}{E}, \quad \lambda = 1 + (L/2\pi R_s), \quad (12)$$

которое в комбинации с (1) дает искомое уравнение движения

$$\ddot{\Psi} + \gamma \dot{\Psi} + \Omega^2 \Psi = 0, \quad (13)$$

где $\gamma = \frac{I_s}{E_s} \frac{\omega_s}{2\pi} \sigma$, $\Omega^2 = \frac{I_s}{E_s} \frac{\omega_s^2}{2\pi} \operatorname{tg} \varphi_s \frac{k\alpha}{\lambda}$ и учтено, что при рассматриваемых

энергиях потери на излучения за оборот примерно равны приобретаемой энергии при проходе ускоряющего промежутка, т. е. $eV_0 \cos \varphi_s \approx I_s$.

3. Уравнение (13) получено при условии пренебрежения квантовым характером излучения. Квантовый характер излучения может быть учтен либо добавлением в правую часть (13) соответствующего члена с последующим использованием формул статистической теории флуктуаций, либо непосредственными рассуждениями, совершенно аналогичными тем, которые были использованы нами в (1) при выводе формул для бетатронных колебаний. Оба пути дают, конечно, один и тот же результат и приводят к следующей формуле для среднего квадратичного отклонения:

$$\overline{\Psi^2} = \frac{55V^3}{96} \frac{k\alpha \operatorname{ctg} \varphi_s}{\lambda^2} \frac{\hbar}{mR_s^2} \int_0^t \exp \left[- \int_{t'}^t \gamma d\tau \right] \left(\frac{E}{mc^2} \right)^2 dt'. \quad (14)$$

Принимая далее во внимание, что время затухания γ^{-1} мало по сравнению с циклом ускорения, мы можем пределы интегрирования в (14) растянуть до бесконечности, а учитывая, что при рассматриваемых условиях за время затухания энергия E изменяется незначительно, можно при этом интегрировании считать E постоянной, равной $E(t)$. Тогда получается формула:

$$\overline{\Psi^2} = \frac{55V^3}{64} \frac{k\alpha}{\lambda\sigma} \operatorname{ctg} \varphi_s \frac{\hbar c}{e^2} \frac{mc^2}{E_s}, \quad (15)$$

удобная для применений. Величины α , σ , λ и k определены выше.

С колебаниями фазы, описываемыми равенством (15), связаны синхротронные колебания среднего радиуса, характеризующиеся средним квадратичным отклонением $(\Delta r_c)^2$. На основе (12) и (15) получаем

$$\left(\frac{\Delta r_c}{R_s} \right)^2 = \frac{55}{32V^3} \frac{\alpha^2 \hbar c}{\sigma e^2} \frac{r_0}{R_s} \left(\frac{E_s}{mc^2} \right)^2, \quad (16)$$

в котором через $r_0 = e^2/mc^2$ обозначена величина классического радиуса электрона. Формулы (15) и (16) решают поставленную задачу о синхротронных колебаниях электронов при жесткой фокусировке.

4. Сравнение формул для среднего квадратичного отклонения фазы при мягкой и при жесткой фокусировке при прочих одинаковых условиях показывает, что жесткая фокусировка несколько снижает амплитуду колебаний фазы. Это уменьшение можно было бы сделать весьма значительным, если бы можно было взять достаточно большие значения $|n_{ж}|$. Однако, как известно, для электронных синхротронов приходится ограничиться величинами $|n_{ж}|$ в несколько десятков.

В качестве примера рассмотрим наиболее простой случай, когда $\nu^{(1)} = \nu^{(2)}$, $|n_2| + 1 = n_1 - 1 = n_{ж}$, $N = 2\sqrt{n_{ж}}$, $\lambda = 1$, $k = 4$. Тогда сравнение формул мягкой фокусировки при $n_m = 0,6$ и жесткой фокусировки при $n_{ж} = 25$ показывает, что в этом случае $|\Psi_{ж}| \approx 0,17 |\Psi_m|$, т. е. в этом случае жесткая фокусировка дает уменьшение амплитуды колебаний фазы примерно в 6 раз. Это несколько улучшает условия работы.

Для того чтобы обеспечить отсутствие потерь электронов благодаря колебаниям фазы, необходимо, чтобы было $\varphi_s > |\Psi|/\sqrt{2}$. Поэтому при $E = 1000$ Мэв, $R = 3,5$ м для минимально допустимых равновесных фаз при жесткой фокусировке $\varphi_s^{\min}(\text{ж})$ и мягкой фокусировке $\varphi_s^{\min}(\text{м})$ получаются значения $\varphi_s^{\min}(\text{ж}) \approx 0,07\pi$, $\varphi_s^{\min}(\text{м}) \approx 0,2\pi$. Это уменьшение минимально допустимой равновесной фазы позволяет лишь незначительно уменьшить амплитуды высокочастотного поля в случае жесткой фокусировки. Поэтому с этой точки зрения жесткая фокусировка какого-либо существенного выигрыша не дает.

Связанные с колебаниями фазы колебания среднего радиуса, описываемые формулой (16), в случае мягкой фокусировки в сравнении с бетатронными колебаниями весьма малы и не являются существенными. В случае жесткой фокусировки они также значительно меньше бетатронных колебаний, при рассматриваемых условиях примерно на порядок. Например, при $E = 3000$ Мэв и $R = 10$ м для бетатронных колебаний r_6 имели $|\Delta_{\text{ж}} r_6| \approx 1,14$ см, а для колебания среднего радиуса получают $|\Delta_{\text{ж}} r_c| \approx 0,12$ см. На основании выписанных выше формул нетрудно вычислить $(\delta R)^2$. Эта величина того же порядка, что и $(\Delta r_c)^2$.

Резюмируя изложенное выше, можно сказать, что жесткая фокусировка с точки зрения синхротронных колебаний электронов, индуцированных излучением, во всяком случае не ухудшает, а в некоторых отношениях улучшает условия работы в сравнении с мягкой фокусировкой. А это означает подтверждение вывода предыдущей работы ⁽¹⁾ о вероятной неизбежности перехода к жесткой фокусировке при энергиях электронов порядка нескольких Бэв.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Матвеев, ДАН, **107**, № 5 (1956). ² M. Sands, Phys. Rev., **97**, 470 (1955).
А. А. Соколов, И. М. Тернов, ЖЭТФ, **28**, 431 (1955). ⁴ E. B. Courant,
S. Livingston, H. S. Snyder, Phys. Rev., **88**, 1190 (1952).

Примечание при корректуре

В работе А. А. Коломенского и А. Н. Лебедева (ДАН, **106**, 107 (1956)), посвященной рассмотрению влияния излучения на бетатронные колебания при мягкой фокусировке, утверждается, что имеет место значительное радиационное затухание бетатронных колебаний. Это заключение нам представляется неправильным. Основное уравнение (5) этой работы неправильно учитывает затухание. Действительно, величина W в этом уравнении для единичного акта излучения фотона энергии ϵ равна $\epsilon(t)$. Для скачка радиальной составляющей скорости в момент излучения δv_r из этого уравнения получается величина $\delta v_r = -(\epsilon/E) v_r$. С другой стороны, из закона сохранения импульса $\delta(E v_r) = -\epsilon(c/v_g) v_r$ и энергии $\delta E = -\epsilon$ для скачка скорости в момент излучения получается величина $\delta v_r = -(\epsilon/E) v_r \cdot 1/2 (mc^2/E)^2$. Таким образом, уравнение (5) этой работы противоречит закону сохранения энергии — импульса при излучении. Заметим, что обсуждаемый вопрос может быть проверен экспериментально уже при сравнительно малых энергиях. Например, при $E = 400$ Мэв, $R = 1,4$ м и длительности цикла ускорения 1 сек. радиационное затухание Коломенского и Лебедева должно дать уменьшение первоначальной амплитуды бетатронных колебаний в $\sim 10^{13}$ раз, которое должно наложиться на хорошо проверенное экспериментально адиабатическое затухание $\sim H^{-1/2}$, равное в этом случае $\sim 10^2$. Экспериментальная задача заключается лишь в соответствующем увеличении продолжительности цикла ускорения, потому что колоссальное различие в 10^{11} раз заметить, по видимому, нетрудно.

Е. М. МОРОЗ

ЦИКЛОТРОН С РАЗРЕЗНЫМ МАГНИТОМ

(Представлено академиком Д. В. Скобельцыным 19 XII 1955)

Энергия ускоряемых в циклотроне частиц ограничена релятивистским возрастанием их массы, приводящим к изменению периода обращения. Это ограничение оказалось возможным преодолеть при помощи изменения параметров ускорителя со временем, используя открытый В. И. Векслером ^(1, 2) принцип автофазировки. В последнее время получает развитие разработка ускорителей с неизменными во времени параметрами, основанных на другом принципе. В электронной модели циклотрона, созданной Мак Милланом с сотр. ^{(3)*}, постоянство частоты обращения поддерживается нарастающим по радиусу магнитным полем, а фокусировка частиц обеспечивается при помощи азимутальной вариации магнитного поля по методу Томаса ^(4, 5). Однако применение нарастающих полей не является единственным способом поддержания постоянной частоты обращения.

Автором был предложен магнит постоянного тока для кольцевых ускорителей ⁽⁶⁾, состоящий из ряда одинаковых секторов клинообразной формы. Период обращения частиц в нем зависит от энергии. Как указал автору М. С. Рабинович, магнит, составленный из клинообразных секторов, может быть использован и для циклотрона. Таким способом, в отличие от метода Томаса ⁽³⁻⁵⁾, можно обеспечить постоянство частоты обращения частиц при отсутствии радиального нарастания магнитного поля. В настоящей работе излагается принцип, на котором может быть основана конструкция разрезного циклотронного магнита, и исследуются устойчивость движения частиц и резонансы.

Период обращения T частицы с энергией E по равновесной траектории в магните, состоящем из N одинаковых секторов с однородным магнитным полем H , может быть записан в виде

$$T = \frac{2\pi E}{ceH} + \frac{Nl}{v}, \quad (1)$$

где l — длина промежутка между секторами магнита; v — скорость частицы; c — скорость света; e — заряд электрона. Изменение длительности прохождения частицы через магнитные сектора (первый член в (1)) можно скомпенсировать соответствующим изменением длительности прохождения частицы через промежутки между секторами (второй член в (1)). Требуя, чтобы период обращения частицы оставался постоянным, мы получим из (1) необходимую зависимость l от энергии

$$l = \frac{2\pi r}{N} \left(\frac{\zeta_M}{\zeta} - 1 \right). \quad (2)$$

Здесь $r = \frac{E_0}{eH} \sqrt{\zeta^2 - 1}$ — радиус кривизны траектории частицы в магнитном секторе; $\zeta = \frac{E}{E_0}$; $\zeta_M = \frac{TceH}{2\pi E_0}$; $E_0 = m_0 c^2$ — энергия покоя частицы.

* См. также Лоуренс, Лекция на Женевской международной конференции по вопросам мирного применения атомной энергии, 1955.

о мере роста энергии длина l вначале увеличивается, затем начинает уменьшаться. Максимальное расстояние между секторами соответствует энергии, для которой $\zeta_M = \zeta^3$.

Вертикальная фокусировка частиц обеспечивается спадающим магнитным полем на краях магнитных секторов. Если траектория образует угол γ с нормалью к границе сектора, то фокусирующее действие края сектора эквивалентно действию тонкой линзы с фокусным расстоянием $f = r \operatorname{ctg} \gamma$. Угол γ считается положительным, если прямолинейный участок траектории и центр кривизны криволинейного участка лежат по одну сторону от нормали к границе магнитного сектора. Это выполняется при $\zeta < \zeta_M^1$, т. е. до тех пор, пока расстояние l между секторами продолжает возрастать. Когда же сектора начинают сближаться по мере роста энергии, то вертикальная фокусировка сменяется дефокусировкой. Границу вертикальной устойчивости движения $\zeta = \zeta_M^1$ можно значительно расширить, переходя к несимметричной форме секторов. При симметричной форме секторов углы γ_1 и γ_2 между траекторией и нормалью к границам секторов одинаковы и в случае дефокусировки оба отрицательны. Наклоняя границы секторов, можно добиться того, чтобы один из углов стал положительным, и таким образом обеспечить устойчивость движения, аналогично тому, как при помощи чередования положительного и отрицательного градиентов поля обеспечивается устойчивость в ускорителях с сильной фокусировкой (7). Отношение частоты ω_z вертикальных колебаний частиц к частоте обращения $\omega = 2\pi/T$, равно величине $N\mu_z/2\pi$, где μ_z может быть найдено при помощи методов, разработанных для ускорителей с сильной фокусировкой:

$$\cos \mu_z = 1 - \left(\frac{l}{2r} + \frac{\pi}{N} \right) (\operatorname{tg} \gamma_1 + \operatorname{tg} \gamma_2) + \frac{\pi l}{rN} \operatorname{tg} \gamma_1 \operatorname{tg} \gamma_2. \quad (3)$$

Зависимость углов γ_1 и γ_2 от энергии можно найти, выражая их через расстояние y от середины прямолинейного участка траектории до центра ускорителя

$$y = r \left[1 + \frac{\pi}{N} \left(\frac{\zeta_M}{\zeta} - 1 \right) \operatorname{ctg} \frac{\pi}{N} \right]. \quad (4)$$

Если секторы имеют симметричную форму, то $\operatorname{tg} \gamma_1 = \operatorname{tg} \gamma_2 = \frac{1}{2} \frac{dl}{dy}$, а середины прямолинейных участков траекторий для частиц различной энергии в любом из промежутков между секторами лежат на одной прямой, проходящей через центр ускорителя и перпендикулярной всем пересекаемым траекториям. При несимметричной форме секторов $\gamma_1 \neq \gamma_2$, а геометрическое место середин прямолинейных участков траекторий представляет собой кривую линию, имеющую форму спирали $y(\varphi)$, где φ — азимутальный угол. При этом

$$\operatorname{tg} \gamma_1 = \frac{\frac{1}{2} \frac{dl}{dy} - y \frac{d\varphi}{dy}}{1 + \frac{l}{2} \frac{d\varphi}{dy}}; \quad \operatorname{tg} \gamma_2 = \frac{\frac{1}{2} \frac{dl}{dy} + y \frac{d\varphi}{dy}}{1 - \frac{l}{2} \frac{d\varphi}{dy}}. \quad (5)$$

Увеличивая наклон спирали $y \frac{d\varphi}{dy}$ по мере роста энергии, можно отодвинуть границу вертикальной устойчивости движения $\cos \mu_z = 1$ до тех пор, пока это не приведет к нарушению радиальной устойчивости. Этот метод имеет некоторые общие черты с методом Керста и др. (8, 9), предложенным для ускорителей с радиально нарастающим магнитным полем.

Радиальная устойчивость движения частиц характеризуется величиной r , удовлетворяющей уравнению

$$\cos \mu_r = \left[1 + \frac{l}{r} p \right] \cos \frac{2\pi}{N} + \left[p + \frac{l}{2r} (q-1) \right] \sin \frac{2\pi}{N}, \quad (6)$$

где

$$p = \frac{\frac{1}{2} \frac{dl}{dy} + \frac{l}{2y} \left(y \frac{d\varphi}{dy} \right)^2}{1 - \left(\frac{l}{2y} \right)^2 \left(y \frac{d\varphi}{dy} \right)^2}; \quad q = \frac{\left(\frac{1}{2} \frac{dl}{dy} \right)^2 - \left(y \frac{d\varphi}{dy} \right)^2}{1 - \left(\frac{l}{2y} \right)^2 \left(y \frac{d\varphi}{dy} \right)^2}.$$

Входящие в эти формулы величины $\frac{l}{2y}$ и $\frac{1}{2} \frac{dl}{dy}$ могут быть найдены из (2) и (4):

$$\frac{1}{2} \frac{l}{y} = \frac{\frac{\zeta_M - 1}{\zeta} - 1}{\frac{N}{\pi} \operatorname{tg} \frac{\pi}{N} + \frac{\zeta_M}{\zeta} - 1} \operatorname{tg} \frac{\pi}{N}; \quad \frac{1}{2} \frac{dl}{dy} = \frac{\frac{\zeta_M - 1}{\zeta^3} - 1}{\frac{N}{\pi} \operatorname{tg} \frac{\pi}{N} + \frac{\zeta_M}{\zeta^3} - 1} \operatorname{tg} \frac{\pi}{N}. \quad (7)$$

Максимальная энергия, при которой еще существует как вертикальная устойчивость ($\cos \mu_z < 1$), так и радиальная ($\cos \mu_r > -1$), соответствует значениям $\zeta \simeq 1,34$, $\zeta_M \simeq 1,5$ для $N = 3$ и $\zeta \simeq 1,67$, $\zeta_M \simeq 2$ для $N = 4$. При этом величина $\left(y \frac{d\varphi}{dy} \right)_{\max} \simeq 1,5$.

Область устойчивости, существующая при $N \geq 3$, пересечена линиями резонансов между частотой вертикальных колебаний и частотой обращения, между частотой радиальных колебаний и частотой обращения и, наконец, между частотами вертикальных и радиальных колебаний. Ограничиваясь членами второго порядка в уравнениях движения частицы, мы находим 5 вредных резонансов при $N = 3$ и 9 резонансов при $N = 4$. При этом оказывается, что можно не проходя через резонансы, получить $\zeta \simeq 1,15$ при $\left(y \frac{d\varphi}{dy} \right)_{\max} \simeq 2$ и $N = 3$ и 4, или же получить $\zeta \simeq 1,1$ при $N = 4$ и $\frac{d\varphi}{dy} = 0$. Линии резонансов, так же как и границы области устойчивости, могут быть смещены не только при помощи задания определенного закона изменения величины $y \frac{d\varphi}{dy}$ с энергией, но также и путем введения магнитного поля $\propto H$ ($\propto < 1$) в промежутки между секторами с полюс H .

Следует отметить, что из секторов клинообразной формы можно составить также магнитную систему для микротрона (^{2, 10, 11}), позволяющую обойти трудности, связанные с отсутствием вертикальной фокусировки в существующих микротронах (^{12, 13}) с почти однородным магнитным полем. (В разрезном микротронном магните, предложенном Швингером (¹⁴), отсутствовала устойчивость движения частиц.) Для микротрона период обращения подчиняется условию $T = kE$, где k — коэффициент пропорциональности, не зависящий от энергии, $k = \frac{2\pi\sigma}{ceH}$; $\sigma = 1 + \frac{Nl}{2\pi r} = \text{const}$. Границы магнитных секторов имеют вид прямых линий, проходящих через центр магнитной системы. Выражения для $\cos \mu_z$ и $\cos \mu_r$ микротронного магнита можно получить из соответствующих формул для циклотрона (3) и (6), положив $d\varphi/dy = 0$, $\zeta = 1$ и заменив ζ_M на σ :

$$\cos \mu_z = 1 - 2 \frac{\pi}{N} \sigma a + 2 \left(\frac{\pi}{N} \right)^2 (\sigma - 1) a^2,$$

$$\cos \mu_r = \left[1 + 2 \frac{\pi}{N} (\sigma - 1) a \right] \cos \frac{2\pi}{N} + \left[a + \frac{\pi}{N} (\sigma - 1) (a^2 - 1) \right] \sin \frac{2\pi}{N},$$

где

$$a = \frac{l}{2y} = \frac{1}{2} \frac{dl}{dy} = \frac{\sigma - 1}{\frac{N}{\pi} \operatorname{tg} \frac{\pi}{N} + \sigma - 1} \operatorname{tg} \frac{\pi}{N}.$$

тоты вертикальных и радиальных колебаний частиц в микротронном ните не зависят от энергии, поэтому нетрудно избежать резонансной качки колебаний.

В заключение автор выражает благодарность М. С. Рабиновичу за предоставленную тему, интерес к этой работе и ряд ценных советов.

Физический институт им П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
14 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Векслер, ДАН, **44**, 393 (1944). ² В. И. Векслер, J. of Phys., **53** (1945). ³ R. Pyle, Nucl. Sci. Abstr., **9**, 728, 819 (1955). ⁴ L. H. Thomas, s. Rev., **54**, 580, 588 (1938). ⁵ L. J. Schiff, Phys. Rev., **54**, 1114 (1938); **55**, (1939). ⁶ Е. М. Мороз, Кольцевой магнит постоянного тока для циклических орбителй, Отчет Физ. инст. АН СССР, 1950. ⁷ E. D. Courant, M. S. Livingston, H. S. Snyder, Phys. Rev., **88**, 1190 (1952). ⁸ D. W. Kerst, K. M. Williger, H. R. Symon, L. W. Jones, Bull. Am. Phys. Soc., **30**, 14 (1955). ⁹ L. J. Laslett, Bull. Am. Phys. Soc., **30**, 53 (1955). ¹⁰ В. И. Векслер, ДАН, **43**, 346 (1944). ¹¹ Е. М. Мороз, ДАН, **106**, № 6 (1956). ¹² C. Henderson, F. Heymann, R. E. Jennings, Proc. Phys. Soc., **66**, 654 (1953). ¹³ H. F. Isler, J. Franklin Inst., 257, 89 (1954). ¹⁴ L. J. Schiff, Rev. Sci. Instr., **17**, 6 (1946).

А. М. СТРАШКЕВИЧ

НОВЫЕ ФИЗИКО-ИНЖЕНЕРНЫЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И РАСЧЕТА ТРАЕКТОРИЙ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 6 XII 1955)

Известно, какую большую роль в электронике играют различные приближенные методы построения траекторий нерелятивистских заряженных частиц. Одним из наиболее наглядных методов нахождения траекторий нерелятивистских частиц в электростатических полях является метод гравитационных моделей ^(1,2). Возможно ли применение этого метода для получения траекторий релятивистских частиц? До сих пор это считалось принципиально невозможным, так как катящийся по рельефу шарик имеет постоянную массу, а движущаяся в поле заряженная частица при релятивистских скоростях имеет меняющуюся массу. Однако ниже будет показано, что эта задача вполне разрешима.

Запишем закон сохранения энергии для частицы с алгебраическим значением заряда e :

$$m_0 c^2 (\alpha - 1) + e\Phi = h, \quad (1)$$

где h — некоторая постоянная, $\alpha = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$. Уравнения траекторий релятивистской частицы в электростатическом поле имеют вид ⁽³⁾

$$\begin{aligned} \text{II} \quad x'' &= -\frac{eA}{2(h - e\Phi)} (1 + x'^2 + y'^2) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} - x' \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right), \\ y'' &= -\frac{eA}{2(h - e\Phi)} (1 + x'^2 + y'^2) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} - y' \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

где штрихи обозначают дифференцирование по z ; через A обозначена функция

$$A = \frac{\frac{h - e\Phi}{m_0 c^2} + 1}{\frac{h - e\Phi}{2m_0 c^2} + 1} = \frac{2\alpha}{\alpha + 1}. \quad (3)$$

Для нерелятивистского случая ($v \ll c$) $A = 1$; при росте v A растёт, приближаясь к значению, равному 2.

Чтобы обосновать предлагаемый способ моделирования релятивистских траекторий, запишем уравнения (2) для нерелятивистской заряженной частицы в поле, в котором распределение потенциала соответствует функции

$$\Phi^* = \Phi - \frac{(h - e\Phi)^2}{2em_0 c^2} = \Phi - \frac{m_0 c^2}{2e} (\alpha - 1)^2. \quad (4)$$

При подстановке выражения (4) в эти уравнения, они обращаются в уравнения траектории релятивистской частицы, так как

$$\frac{\partial \Phi^*}{\partial x} = \alpha \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad \frac{\partial \Phi^*}{\partial y} = \alpha \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad \frac{\partial \Phi^*}{\partial z} = \alpha \frac{\partial \Phi}{\partial z},$$

$$-\frac{e}{2(h - e\Phi^*)} = -\frac{e}{(\alpha + 1)(h - e\Phi)}.$$

Следовательно, моделируя траектории частиц с постоянной массой в поле Φ^* , тем самым моделируем траектории частиц с переменной массой в поле Φ ; рельеф должен быть изготовлен соответственно функции Φ^* , которая легко вычисляется.

Подставляя (4) в формулу закона сохранения энергии, получаем, что, хотя траектории в обоих случаях (релятивистском и нерелятивистском) одинаковы, однако скорости на траекториях меняются различно, так что для релятивистских частиц распространенный способ фотографирования в прерывистом свете катящегося по рельефу шарика может дать закон изменения скорости при движении частицы только приближенно.

Мысль о возможности сведения решения релятивистских уравнений к решению уравнений для траекторий частиц с постоянной массой впервые высказана С. А. Богуславским (4), но затем была надолго забыта. Развитие этой идеи дается в недавних теоретических исследованиях (5, 6); однако до сих пор никем не было обращено внимания на большое ее практическое значение для технической электроники, которое следует из вышеизложенного. Кроме возможности производить моделирование, это значение заключается в том, что ряд графоаналитических методов, разработанных для нерелятивистских частиц, может быть просто перенесен на случай релятивистских скоростей, если предварительно произвести пересчет распределения потенциала, заменить функцию Φ функцией Φ^* . Расчетная нерелятивистская формула известного «метода радиусов кривизны» при замене Φ функцией Φ^* полностью совпадает с релятивистской формулой (7) (7); расчетная нерелятивистская формула «тригонометрического метода» при такой замене практически незначительно отличается от релятивистской формулы (2) (7). Если кроме электростатического имеется еще и магнитное поле, введение вместо электростатического потенциала функции Φ^* по формуле (4) также достаточно для сведения решения релятивистских уравнений к решению нерелятивистских (ср. (4)).

Однако не все физико-инженерные методы исследования нерелятивистских траекторий могут быть таким пересчетом $\Phi \rightarrow \Phi^*$ перенесены на релятивистскую область; в частности, это оказывается невозможным в отношении метода резиновой модели (8), стр. 218), автоматического (9, 10) и полуавтоматического (11) методов. Их можно было бы перенести указанным способом в том случае, если бы путем пересчета $\Phi \rightarrow \Phi^*$ находились новые граничные условия и если бы их осуществление — в силу теоремы о единственности решения — создавало в области, где производятся измерения, нужное распределение гармонической функции, соответствующей Φ^* ; но, как убеждаемся подстановкой выражения (4) в уравнение Лапласа, функция Φ^* не является гармонической, равно как и эффективные потенциалы, вводимые иным путем в работах (5, 6).

Широко распространено мнение (см., например, (12)), что рассчитывать графоаналитическими методами возможно только плоские траектории. Мысль о возможности графоаналитического получения и пространственных траекторий заряженных частиц была нами высказана в работе (7); при релятивистских скоростях в соответствующих соотношениях (9) работы (7) нужны поправки, тогда приращения составляющих скорости будут с достаточной точностью выражаться формулами

$$\begin{aligned}\frac{\Delta v_x}{c} &= \frac{1}{\Phi(1+\kappa)} \left[\frac{\Delta \Phi_x}{v_x/c} - \left(\frac{v_x}{c} \Delta \Phi_x + \frac{v_y}{c} \Delta \Phi_y + \frac{v_z}{c} \Delta \Phi_z \right) \right], \\ \frac{\Delta v_y}{c} &= \frac{1}{\Phi(1+\kappa)} \left[\frac{\Delta \Phi_y}{v_y/c} - \left(\frac{v_x}{c} \Delta \Phi_x + \frac{v_y}{c} \Delta \Phi_y + \frac{v_z}{c} \Delta \Phi_z \right) \right], \\ \frac{\Delta v_z}{c} &= \frac{1}{\Phi(1+\kappa)} \left[\frac{\Delta \Phi_z}{v_z/c} - \left(\frac{v_x}{c} \Delta \Phi_x + \frac{v_y}{c} \Delta \Phi_y + \frac{v_z}{c} \Delta \Phi_z \right) \right].\end{aligned}\quad (5)$$

Здесь $\Delta \Phi_x$, $\Delta \Phi_y$, $\Delta \Phi_z$ — приращения потенциала при смещении в направлениях осей x , y , z соответственно на Δx , Δy , Δz от данной точки, в которой потенциал равен Φ ; $\kappa = \frac{m_0 c^2}{-e\Phi}$. Траектория приближенно строится по точкам, лежащим на направлениях последовательно найденных векторов скорости. Формулы (5) позволяют применить для построения траекторий релятивистских частиц полуавтоматический метод, применявшийся для нерелятивистских частиц ⁽¹¹⁾.

В табл. 1 приведены результаты расчета релятивистской траектории при помощи формул (5) и для сравнения — результаты, получаемые другими методами. В третьем столбце помещены результаты, полученные по формулам (5) в нерелятивистском приближении, но при замене Φ функцией Φ^* .

Таблица 1

$x - x_0$	$y - y_0$			
	по релятивистск. форм. (5)	по релятивистск. форм. (5), $\Phi \rightarrow \Phi^*$	по методу постр. импульсов	точн.
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,000	3,569	3,565	3,569	3,551
2,000	6,840	6,836	6,847	6,885
3,000	9,883	9,876	9,898	9,933
4,000	12,75	12,73	12,76	12,80
5,000	15,46	15,43	15,47	15,54
6,000	18,03	17,99	18,05	18,12
7,000	20,49	20,47	20,51	20,51
8,000	22,85	22,80	22,87	23,01
9,000	25,12	25,06	25,15	25,33
10,00	27,30	27,25	27,34	27,50

Для построения плоских траекторий релятивистских частиц может быть также предложен следующий графоаналитический метод, основанный на последовательном построении векторов импульсов. Пусть начальная точка A рассматриваемой части траектории лежит на эквипотенциальной линии I , на которой потенциал обозначаем Φ_1 . Нам известны в этой точке величина и направление вектора импульса p_1 (см. рис. 1). Зная для некоторой близкой эквипотенциальной линии II потенциал Φ_2 , можно легко вычислить величину p_2 соответствующего вектора импульса p_2 . Чтобы найти направление p_2 , проводим радиусами p_1 и p_2 две concentric (с центром в A) дуги (1 и 2) окружности. Вектор p_1 задан, значит, задана точка C на дуге 1, соответствующая концу вектора p_1 . Точку D , соответствующую концу вектора p_2 , находим так: проводим нормаль AN к линии I ; приращение импульса CD , вызванное полем, будет иметь направление силы, т. е. будет параллельно AN . Интервал $B_1 B_2$, в котором находится точка B пересечения траектории с линией II , можем найти, продолжая направление векторов p_1 и p_2 до пересечения с линией II . Известно ^(7,12), что применяя «тригонометрический» метод построения траекторий, получаем большую точность, если прямолинейный отрезок, для нахождения которого использованы Φ_1 и Φ_2 , проводить не до линии II , а до эквипотенциальной линии с потенциалом, равным $\frac{1}{2}(\Phi_1 + \Phi_2)$, а затем следующий отрезок до линии с потенциалом $\frac{1}{2}(\Phi_2 + \Phi_3)$ и т. д. Расчеты показывают, что если возможно применение этого приема при построении траектории другими методами, он также повышает точность построения. Для данного метода это соответ-

В. Г. ТЕЛЬКОВСКИЙ

ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНОВ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 1 XII 1955)

Целью настоящей работы является изучение вторичной электронной эмиссии чистых металлов под действием бомбардировки поверхности этих металлов ионами и нейтральными атомами с энергией от нескольких киловольт до 120 кэВ.

При разработке экспериментальной методики было обращено особое внимание на создание таких условий опыта, при которых практически исключалось загрязнение поверхности металла атомами чужеродных веществ.

Опыты проводились на установке типа большого масс-спектрометра длиной около 4 м с углом отклонения ионного пучка 25° . Система диафрагм ограничивала угол расходимости ионов до $\pm 3^\circ$. Мишень помещалась вблизи фокуса сходящегося ионного пучка.

Для получения положительных ионов применялись источники с дуговым разрядом в продольном магнитном поле. Плотность ионного тока в месте выхода ионов из газоразрядной камеры источника достигала 100 ма/см^2 . Дифференциальная система откачки позволяла поддерживать перепад давлений в 1000 раз между районом источника и измерительной камерой, в которой находилась мишень. Давление остаточных газов в районе мишени во время измерений не превышало $3 \cdot 10^{-8} \text{ мм рт. ст.}$ Конструкция прибора предусматривала возможность предварительного прогрева мишени до температур $2500\text{—}3000^\circ$. Температура при которой проводились измерения, выбиралась такой, чтобы величина термоэлектронной эмиссии была значительно ниже вторичной электронной эмиссии. Для большинства металлов она находилась в пределах $1300\text{—}1500^\circ$. Применение в измерительной камере магнитного поля напряженностью от 200 до 500 эрст. направленного перпендикулярно к ионному пучку, в сочетании с вытягивающим электрическим полем полностью исключало проникновение отрицательных ионов с мишени на коллектор, собирающий вторичные электроны. Нейтральные частицы получались методом резонансной перезарядки положительного ионного пучка. Камера перезарядки имела систему диафрагм, позволявшую создать значительный перепад давлений (в 500 раз), а угол вылета частиц был ограничен выходным отверстием ($\pm 0,5^\circ$). Это позволяло получать монохроматические пучки нейтральных частиц при сохранении высокого вакуума в измерительном пространстве. Для отделения нейтрального пучка между камерой перезарядки и мишенью имелось магнитное поле, которое отклоняло положительные ионы. Для измерения количества нейтральных атомов применялся малоинерционный метод регистрации импульсов частиц, так как в процессе опыта интенсивность пучка могла значительно меняться. Прибор соответствующей конструкции позволял измерять давление потока частиц ($10^{13}\text{—}10^{14} \text{ част/см}^2 \cdot \text{сек}$) для выбранного интервала энергии с точностью до нескольких процентов.

Предварительные опыты показали, что при ничтожном загрязнении поверхности металла чужеродными атомами (несколько атомных слоев) коэффициент вторичной электронной эмиссии теряет смысл физической константы, так как в этом случае он зависит от плотности потока ионов или нейтральных атомов, бомбардирующих поверхность. Это явление было использовано для контроля чистоты поверхности во время опыта. Поверхность металла считалась атомно чистой, если при изменении плотности ионного тока в 1000 раз (от 10^{-7} до 10^{-4} а/см²) коэффициент вторичной электронной эмиссии оставался постоянным с точностью ошибки измерений ($\pm 1\%$).

Для изучения вторичной электронной эмиссии применялись мишени из молибдена, циркония, никеля, тантала, меди и графита. Бомбардировка

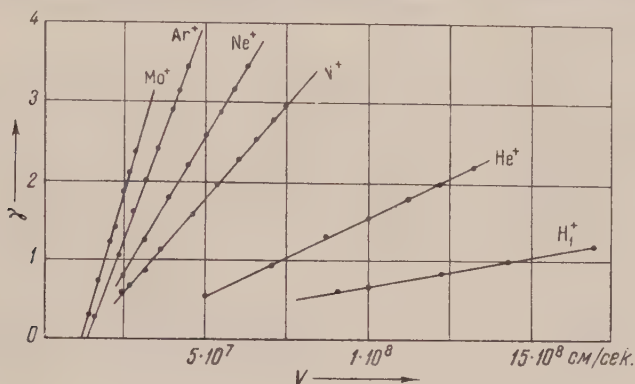


Рис. 1

мишеней производилась ионами водорода, гелия, азота, неона, аргона, молибдена и нейтральными атомами инертных газов. Наилучшая воспроизводимость получалась на мишенях из молибдена и циркония, так как они имели меньше загрязнений и хорошо обезгаживались. Другие материалы давали те же закономерности, но с бóльшим разбросом.

Из рассмотрения графиков можно установить следующие основные закономерности.

Коэффициент вторичной электронной эмиссии для всех исследованных ионов и мишеней линейно возрастает до скоростей $2 \cdot 10^8$ см/сек (см. рис. 1). При дальнейшем увеличении скорости ионов (экспериментальные данные в этой области получены только с протонными пучками) наблюдается пологий максимум ($2,5 \cdot 10^8$ см/сек) с последующим плавным падением, что указывает на объемный характер механизма эмиссии (см. рис. 2).

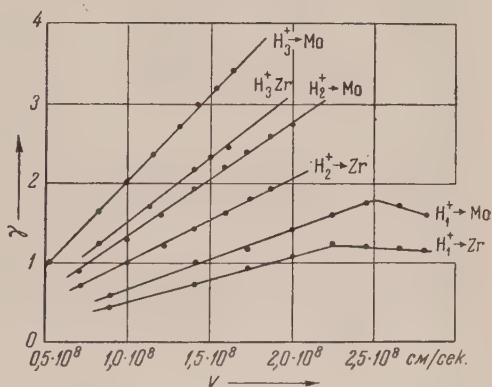


Рис. 2

Во всех случаях наблюдается достаточно отчетливо выраженный порог вторичной электронной эмиссии. Величины скоростей, соответствующие этому порогу, слабо зависят от материала мишени и вида ионов. Для исследованных случаев он лежит в интервале от $0,5$ до $2 \cdot 10^7$ см/сек.

На рис. 3 приведены кривые, характеризующие распределение вторичных электронов по скоростям в полулогарифмическом масштабе.

Прямолинейный ход этих кривых указывает на то, что распределение скоростей вторичных электронов подчиняется закону Максвелла. Средняя энергия вторичных электронов, которую условно можно назвать «температурой» вторичных электронов, не зависит от энергии падающих ионов. Для исследованных ионов и мишеней она находится в интервале 50 000—

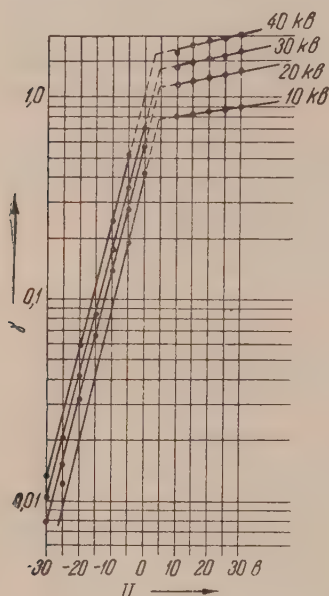


Рис. 3

80 000°. Строгая пропорциональность коэффициента вторичной электронной эмиссии числу частиц, входящих в молекулярный ион (см. рис. 2), заставляет предполагать, что при приближении к границе металла молекулярный ион распадается на части, и эти атомы или ионы взаимодействуют с металлом аналогично одиночным ионам.

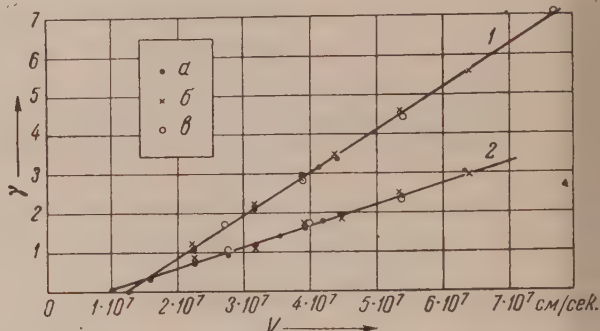


Рис. 4. 1 — мишень Мо; 2 — мишень Zr, а — Ar^+ ; б — Ar^{++} ; в — Ar^{+++}

Из графика (см. рис. 4) видно, что величина заряда ионов не меняет коэффициента вторичной электронной эмиссии, следовательно, вторичная электронная эмиссия определяется только энергией падающей частицы, а не величиной заряда.

Для дополнительной проверки независимости коэффициента вторичной электронной эмиссии от величины заряда частицы были проведены сравнительные измерения на ионах и нейтральных атомах гелия, азота и аргона. Результаты измерений показали, что в одинаковых условиях вторичная электронная эмиссия под действием нейтральных атомов с точностью ошибки измерений совпадает с вторичной электронной эмиссией под действием ионов.

Следовательно, теория потенциального вырывания вторичной электронной эмиссии не соответствует действительности.

Поступило
9 XI 1955

М. М. БОНГАРД и М. С. СМЕРНОВ

ЧЕТЫРЕХМЕРНОСТЬ ЦВЕТОВОГО ПРОСТРАНСТВА ЧЕЛОВЕКА

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 13 XII 1955)

1. Сумеречный приемник лягушек работает не только вблизи порога, но и при больших яркостях поля зрения (более 100 апостильбов)⁽¹⁾. Сумеречное зрение у лягушки и у человека осуществляется благодаря одному тому же зрительному пигменту (родопсину), поэтому мы попытались выяснить, работает ли сумеречный приемник человека при больших яркостях. При этом было необходимо изучить работу одного приемника (сумеречного) при наличии еще трех функционирующих приемников (дневных). Единственный надежный способ для таких исследований — это колориметрия. Результаты колориметрических опытов на периферии поля зрения (далее 5° от центра) до сих пор, насколько нам известно, никем не опубликованы. Нам же интересовали именно эти части сетчатки, так как обнаружить работу сумеречного приемника легче там, где имеется большой процент палочек. Колориметрические исследования обычным методом на периферии сильно затрудняются малой остротой зрения. Наблюдатель плохо видит линию раздела полей и не может определить, одинаковы ли эти поля или различны. Поэтому мы пошли по пути разделения сравниваемых полей не в пространстве, а во времени. Сравнимые поля предъявлялись наблюдателю последовательно. Поля считались равными по цвету, когда наблюдатель не мог заметить момента смены одного поля другим. Оказалось, что различительная чувствительность периферии при такой методике значительно выше, чем при обычной колориметрии. Для этих опытов применялся тот же прибор, что и при исследовании цветового зрения животных⁽¹⁾.

2. Сначала было проверено, принимает ли наблюдатель периферией равенства, установленные им для фовеа. Наблюдатель подбирал смесь красного (640 мμ) и зеленого (550 мμ) излучений, не отличимую для фовеа от желтого монохроматического (590 мμ) света. Затем наблюдатель фиксировал взгляд на расстоянии 10—20° от поля колориметра. Сравнимые поля становились резко неравными. Желтый монохроматический казался темным, а смесь красного и зеленого — светложелтой. Яркости полей доходили в этих опытах до 1000 апостильбов.

Можно сделать два предположения о причине нарушения равенства:

а) На периферии работают в этой области спектра, так же как и в фовеа, только два приемника, но кривые их спектральной чувствительности несколько отличаются от кривых для фовеа. Причиной этого различия может быть, например, пигментация желтого пятна.

б) На периферии, кроме двух приемников, функционирующих в фовеа, работает еще какой-то приемник.

Если верно первое предположение, то равенства на периферии можно достигнуть, подобрав несколько другую смесь тех же основных (красного и зеленого) цветов. Если же на периферии работает еще один приемник, то для получения колориметрического равенства необходимо использовать не два, а три основных цвета.

Опыт показал, что для периферии нельзя достигнуть равенства ни при каком подборе мощностей красного и зеленого излучений. Введение же третьего основного излучения позволило получить очень хорошее равенство. Центральная часть сетчатки полностью принимала равенства, установленные для периферии. Это означает, что на периферии работает третий приемник. Два же приемника, функционирующих в фовеа в этой части спектра ($\lambda \geq 550$ мμ), по своим спектральным характеристикам не отличаются от соответствующих приемников на периферии.

3. Вопрос о природе дополнительного приемника был решен при помощи снятия колориметрических кривых сложения для периферии. Для упрощения опыт проведен только в области спектра $\lambda > 535$ мμ, т. е. там, где

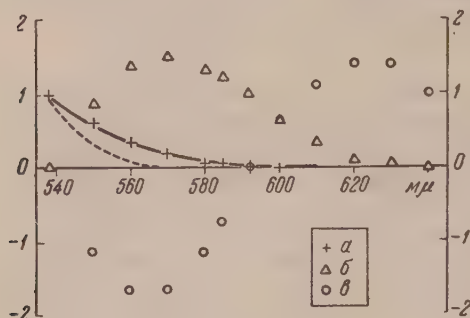


Рис. 1

соответствующая основному излучению 538 мμ в случае, если третий приемник на периферии — сумеречный. Пунктирная линия — теоретическая кривая для случая, если это «синий» приемник. Сопоставление кривых показывает, что работает сумеречный приемник.

Описанные опыты доказывают, что сумеречный приемник человека не перестает работать при больших яркостях, а продолжает функционировать одновременно с дневными приемниками.

4. Дополнительной проверкой того, что описанные выше явления вызваны работой не «синего», а сумеречного приемника, послужили колориметрические опыты в области спектра, где цветовое пространство фовеа трехмерно.

Внутренность усредняющего шара поочередно освещалась то смесью красного (К) и голубого (Г), то смесью желтого (Ж) и синего (С) излучений*. Подбиралось наилучшее равенство для фовеа при видимом диаметре отверстия в шаре 0,5—2°. Затем точка фиксации переносилась в сторону. При этом равенство резко нарушалось. Все наблюдатели оценивали смесь К + Г как яркозеленую, а Ж + С как розовато-пурпурную, гораздо более темную. Явное неравенство отмечалось уже при отклонении взгляда от центра поля на 1—2°.

Для периферического зрения никаким изменением пропорции К, Ж, Г и С не удалось добиться хотя бы приблизительного равенства. Из этого прямо следует, что цветовое пространство периферии сетчатки более чем трехмерно. Поэтому были проведены опыты с пятерками излучений. При любом выборе длин волн этих излучений удается подобрать их мощности так, что смесь двух из них не отличима от смеси трех остальных. Такие четырехмерные равенства, подобранные для периферии, хорошо удовлетворяли и центр сетчатки. Эти опыты еще раз показывают, что на периферии одновременно работают четыре приемника.

Четырехмерные равенства оказались устойчивыми по отношению к изменениям состояния адаптации. После световой или продолжительной тем-

* $\lambda_K > 630$ мμ; $\lambda_{Ж} = 592 \pm 2$ мμ; $\lambda_{Г} = 490 \pm 10$ мμ; $\lambda_{С} = 435 \pm 15$ мμ.

овой адаптации, а также после адаптации к яркому красному, зеленому или синему свету установленные заранее равенства полностью принимались. 5. Наличие на периферии четвертого приемника, работающего при больших яркостях*, хорошо объясняет многие явления, считавшиеся необъяснимыми с точки зрения трехкомпонентной теории. К таким явлениям относятся, например, различные периметрические границы для желтого, смешанного из красного и зеленого, и желтого монохроматического; нарушения правильности подбора смеси красного и зеленого к монохроматическому желтому при увеличении угла зрения и при изменении состояния адаптации и т. п. (2).

6. Сумеречный приемник как у человека, так и у лягушки работает не только при малых, но и при больших яркостях. Равенство двух полей по свету не может быть достигнуто, если по-разному возбужден сумеречный приемник. Это значит, что он и у лягушки и у человека принимает участие в цветовом зрении. У человека, благодаря наличию нескольких дневных приемников, роль сумеречного приемника в цветовом зрении сравнительно мала. Уменьшению роли сумеречного приемника в цветовом зрении человека безусловно способствует также резкое уменьшение процента палочек в центральной части сетчатки. Однако в точных колориметрических опытах на периферии, а может быть и в фовеа, необходимо учитывать работу четвертого приемника. В наших опытах было замечено, что четырехмерные равенства для фовеа являются более «высококачественными», чем трехмерные (трехмерные равенства кажутся менее точными). Это может объясняться тем, что часть рассеянного в глазе света попадает на периферию, так и наличием в фовеа небольшого количества палочек. В пользу наличия в фовеа функционирующих палочек говорит, например, работа В. Г. Самсоновой (3).

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
[7 XII 1955]

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. М. Бонгард, ДАН, 103, № 2 (1955). ² Г. Хартридж, Современные успехи физиологии зрения, 1952. ³ В. Г. Самсонова, Пробл. физиол. опт., 8, 26 (1953).

* Нарушения двумерных равенств в области $\lambda > 550$ мμ для периферии обнаруживаются вплоть до самых больших из применявшихся яркостей поля — 100 000 апостильбов. Однако мы подробно не исследовали, объясняются ли эти нарушения и при таких больших яркостях только работой сумеречного приемника.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ю. А. БАГАРЯЦКИЙ и Ю. Д. ТЯПКИН

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СПЛАВОВ Ni — Al В ПРОЦЕССЕ РАСПАДА
ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА АЛЮМИНИЯ В НИКЕЛЕ*

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 3 XI 1955)

При изучении старения сплавов никель — алюминий, богатых никелем, нами было обнаружено, что отпуск закаленного сплава с 17 ат. % Al (5 вес. %) на определенной стадии распада пересыщенного после затвердевания монокристаллов дополнительных отражений-сателлитов рядом с отражениями от исходного твердого раствора (см. рис. 1 и 2 б). Съемка на различных излучениях (Cu, Ni, Fe) и последующий анализ показывают, что уменьшение расстояния между основными и дополнительными отражениями и переходе от одного излучения к другому соответствует только предположению о появлении в кристалле твердого раствора модуляции параметра решетки в направлениях типа [001], подобно тому, как это было найдено для сплавов Cu—Ni—Fe⁽¹⁻⁴⁾ и Cu—Ni—Co⁽⁵⁾. Отличие нашего случая — лишь в большей близости отражений-сателлитов к основному отражению, вследствие чего сателлиты могут наблюдаться только при больших углах отражения рентгеновских лучей. Вычисленный по формуле Даниэль Липсона⁽²⁾ период модуляции после отпуска в течение 2 час. при 500, 600 и 700° оказался лежащим в пределах 300—400 кХ **. Существенных изменений расстояния сателлитов от основных отражений, а следовательно, изменения периода модуляции со временем отпуска нами также не обнаружено: на более ранней стадии распада интенсивность сателлитов очень мала, а на более поздней стадии (в частности, после отпуска 8 час. при 700°) сателлиты вместе с основным отражением сливаются в сплошной штрих (рис. 2 а). Характерно, что если при съемке на мягком излучении после отпуска в течение 2 час. при 700° сателлиты выражены достаточно отчетливо и средний параметр решетки кристалла твердого раствора в пределах точности изменений (± 1 ХЕ) не отличается от такового для закаленного (с 1250°) твердого раствора и равен $3,545 \pm 3,546$ кХ, то при съемке на излучении молибдена (примерно под теми же углами отражения) сателлиты не видны совсем (рис. 2 а), а выявляющийся на фоне сплошного штриха более четкий дублет $\alpha_1\alpha_2$ соответствует параметру решетки $3,556 \pm 0,003$ кХ. Такое расхождение может быть понято, если учесть, что в случае не вполне точного соблюдения периода модуляции возникающая периодичность должна сказываться значительно сильнее на отражениях с малыми миллеровскими индексами, чем на отражениях более высокого порядка⁽⁶⁾; отсюда следует, что в отражениях с большой суммой квадратов индексов пластинчатые области с увеличенным и уменьшенным параметром решетки могут рассеивать рентге-

* Основные результаты работы доложены на 5 Всесоюзном совещании по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов в июне 1955 г.

** Величина периода модуляции после отпуска при 500° лежит ближе к верхнему пределу, после 700° — к нижнему.

новские лучи практически независимо *. Учет этого факта по отношению к рентгенограммам, полученным на жестком излучении, позволяет утверждать, что найденный параметр решетки 3,556 кХ относится к прослойкам с увеличенной концентрацией алюминия, в то время как прослойки с уменьшенной концентрацией алюминия не имеют четко выраженного параметра решетки вдоль направления модуляции.

Относительные толщины прослоек с увеличенным и уменьшенным параметром решетки могли бы быть определены по относительной интенсивности

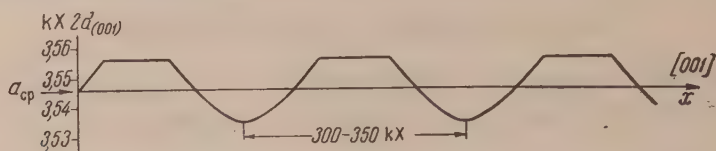


Рис. 3. Изменение межплоскостного расстояния $d(001)$ вдоль направления $[001]$ в кристалле твердого раствора с 17 ат. % Al после отпуска 2 часа при 700°

сателлитов, лежащих по обе стороны от основного отражения (γ); но в нашем случае (рис. 1, 2 б) видимые на рентгенограммах сателлиты относятся к различным компонентам K_α -дублета: сателлит C_1^- , лежащий под меньшим углом ϑ , чем основное отражение, вызван более интенсивной компонентой K_{α_1} , а сателлит C_2^+ со стороны больших углов ϑ — K_{α_2} -компонентой дублета. При учете относительной интенсивности компонент дублета ($I_{\alpha_1}/I_{\alpha_2} \approx 2$) следует считать, что интенсивности парных сателлитов, а следовательно, и толщины чередующихся прослоек с увеличенным и уменьшенным периодом примерно равны.

На рис. 3 изображен вероятный ход изменений параметра решетки, вытекающий из экспериментальных данных. Таким образом, схема модуляции для данного случая оказывается промежуточной между схемами, предложенными Брэдли (1) и Даниэль и Липсоном (2).

Вывод о примерно равной толщине чередующихся прослоек, богатых и бедных алюминием, согласуется и с наличием примерно равного количества фаз γ (твердого раствора Al в Ni) и γ' (твердого раствора на основе соединения Ni_3Al) в сплаве с 17 ат. % Al при равновесии при температурах 600 — 700° , как это следует из наиболее достоверной диаграммы состояния (9) и наших металлографических данных. При равной толщине прослоек почти постоянное значение параметра в прослойках, обогащенных алюминием, может являться следствием большей жесткости связей в соединении Ni_3Al по сравнению с твердыми растворами Ni—Al аналогично тому, что установлено в работе (8) при сравнении сил связей в соединении $Ni_3(Ti, Al)$ и в твердых растворах Ni—Al и Ni—Ti.

Дополнительные сведения о строении сплавов Ni—Al в состояниях, переходных от однофазного γ -твердого раствора (при температуре закалки) к двухфазной системе $\gamma + \gamma'$ были получены из наблюдений за изменением сверхструктурных отражений, характерных для соединения Ni_3Al . (Как известно, Ni_3Al (γ' -фаза) обладает тем же кристаллическим строением, что и твердый раствор Ni—Al, но с упорядоченным расположением атомов никеля и алюминия.)

Существенно, что после закалки с 1250° (выдержка 2 часа) сверхструктурные отражения видны на рентгенограммах колебаний не только для тех сплавов, которые закалены из двухфазной области $\gamma + \gamma'$, но и для сплавов, которые при температуре закалки лежат в области γ -твердого раствора

* Другими словами, для отражений с углом ϑ порядка 70° период модуляции 300—400 кХ можно еще считать сравнимым с длиной волны мягких излучений ($1,5 \div 2$ кХ), но уже нельзя считать сравнимым с длиной волны K_α Mo — 0,7 кХ.



Рис. 1. Репродукция (1,8×) и схема рентгенограммы колебаний монокристалла сплава с 17 ат. % Al после отпуска при 700°, 2 часа; последовательная съемка на двух излучениях. α_1 , α_2 — компоненты К α -дублета, C_1^- — спутник α_1 в сторону меньших углов θ , C_2^+ — спутник α_2 в сторону больших углов

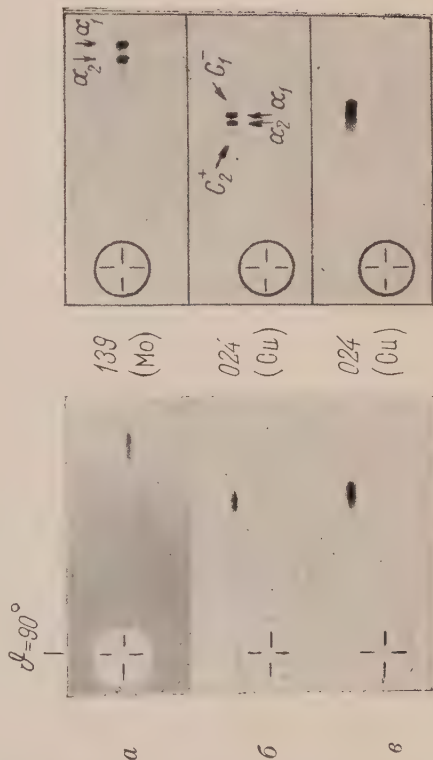


Рис. 2. Репродукции и схемы рентгенограмм колебаний монокристаллов сплава с 17 ат. % Al после отпуска при 700° в течение 2 час. (а и б) и 8 час. (в) при съемке на мягком и жестком излучениях

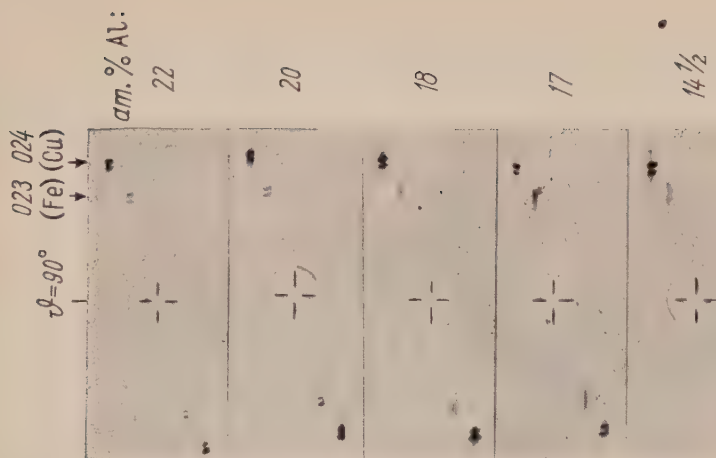


Рис. 4. Вид основных и сверхструктурных отражений на рентгенограммах колебаний закаленных монокристаллов Ni — Al разного состава. (Предельная растворимость Al в Ni при температуре заливки порядка 19 ат. % Al). Последовательная съемка на двух излучениях: Cu (отражения 024) и Fe (отражения 023)

с. 4); при этом сверхструктурные отражения тем более размыты, чем выше содержание алюминия в сплаве *.

Поскольку размытие сверхструктурных отражений не зависит от степени дальнего порядка, но зависит от величины областей с дальним порядком⁽¹¹⁾, может быть определена средняя величина этих областей в сплаве после закалки. Для сплава с 17 ат. % Al очень приближенная оценка дает средний размер областей с дальним порядком в расположении атомов никеля и алюминия в решетке пересыщенного твердого раствора величину изкую к 200—400 кХ.

Величина параметра решетки в этих областях несколько больше средней всему кристаллу и равна $3,55_{\pm 0,05}$ кХ. Это говорит о том, что в сплаве непосредственно после закалки уже имеются малые области с увеличенной и повышенной концентрацией алюминия, причем в первых возникает упорядоченное расположение атомов, характерное для соединения Ni_3Al . Учитывая невозможность больших путей диффузии атомов при быстром охлаждении сплава при закалке, приходится считать, что неоднородность по концентрации возникает еще в равновесном твердом растворе алюминия в никеле при температуре нагрева под закалку; при быстром переохлаждении твердого раствора она может лишь несколько усиливаться за счет восходящей диффузии вследствие возникновения неоднородных напряжений в решетке из-за различия в коэффициентах теплового расширения областей, богатых и бедных алюминием⁽¹²⁾. В то же время, повидимому, процесс упорядочения в богатых алюминием областях не подавляется быстрым охлаждением.

Таким образом в случае твердых растворов Ni—Al мы получаем еще одно подтверждение неоднородности строения однофазных твердых растворов. На следующей стадии распада пересыщенного твердого раствора (при отпуске), когда появляется модуляция параметра решетки, размытие и упорядочение сверхструктурных отражений изменяются мало. Сопоставление этого факта с выводами, сделанными на основании изучения основных отражений, позволяет утверждать, что на первой стадии отпуска происходит объединение случайно расположенных областей, обогащенных алюминием, в слои, богатые прослойки, чередующиеся с пластинчатыми областями, обедненными алюминием, что и вызывает появление модуляции параметра решетки. Движущей силой этого процесса являются, несомненно, напряжения, возникающие из-за неоднородного распределения атомов алюминия в решетке пересыщенного твердого раствора.

При дальнейшем отпуске сверхструктурные отражения постепенно становятся все более четкими, однако дублет $023 FeK_{\alpha}$ ($\theta \approx 79^\circ$) разделяется только после отпуска в течение десятков часов при 800° . Это говорит о медленности процессов коагуляции областей с увеличенной концентрацией алюминия и упорядоченным строением, характерным для γ' -фазы. Гетерогенность структуры сплава на этой стадии распада твердого раствора металлографически очень плохо разрешается даже при увеличении порядка до 10 раз.

Судя по полученным данным, утолщение прослоек со сверхструктурой не равномерно по всему объему кристалла, а, вероятно, путем увеличения одних пластинок за счет других таким образом, что периодичность изменения параметра решетки не соблюдается, хотя правильная взаимная ориентировка и сопряженность пластинок-зародышей γ - и γ' -фаз сохраняется. На поздней стадии распада при высоких температурах (отпуск 300° — 300 час., 1000° — 50 час.) параллельные пластинки γ - и γ' -фаз тол-

* Появление сверхструктурных линий после закалки из однофазной области неупорядочивающегося твердого раствора наблюдалось также при изучении распада в системе Fe—Ni—Al⁽¹⁰⁾, когда после распада должны находиться в равновесии неупорядоченный твердый раствор на основе железа и фаза NiAl с упорядоченным расположением атомов.

щиной порядка 1μ могут быть видны на шлифах при большом увеличении микроскопа; наблюдаемая микроструктура совершенно подобна микроструктуре сплавов Cu—Ni—Fe после 10 дней отпуска при 800° ⁽³⁾ и сплавов Fe—Ni—Al после отпуска 16 дней при 850° ⁽¹³⁾. Однако даже применение относительно продолжительных отпусков не позволило нам наблюдать на рентгенограммах отдельные отражения от γ - и γ' -фаз; это указывает на связанность, сопряженность структур и на этой стадии распада твердого раствора *.

Замена части алюминия в сплаве Ni—Al титаном не изменяет принципиально характера превращений. Так, для сплава с 5,7% Ti и 2% Al (6,8 и 4,3 ат.%, соответственно) модулированная структура обнаруживается рентгенографически после 1 часа отпуска при 600° ; период модуляции примерно такой же, как и в сплаве Ni—Al , но интенсивность и четкость сателлитов меньше, вероятно вследствие менее точного соблюдения периода модуляции по всему объему кристалла **. Следующая стадия распада твердого раствора, когда отражения от пластин-зародышей γ - и γ' -фаз сливаются в один штрих, наступает здесь несколько раньше, чем в двойном сплаве, уже после 4-часового отпуска при 600° . После отпуска той же длительности при 800° на рентгенограммах колебаний на фоне штриха выявляется четкий дублет, принадлежащий фазе с меньшим параметром, т. е. γ , в то время как для сплава Ni—Al с 17 ат.% Al первыми появлялись отражения от фазы γ' . Это различие связано, вероятно, как с изменением состава γ' -фазы, в которой теперь примерно половина атомов Al заменена атомами Ti , так и с меньшим количеством второй фазы (при равновесии при $700\text{—}800^\circ$) в исследуемом тройном сплаве по сравнению с двойным. После отпуска при 800° в течение 24 час. в тройном сплаве уже обе фазы, γ и γ' , обладают четко выраженными параметрами решетки: $a_\gamma = 3,547$, $a_{\gamma'} = 3,574$ кХ (точность ± 2 ХЕ); эти величины примерно соответствуют равновесным значениям параметров при 750° согласно работе ⁽⁹⁾. Для сравнения следует указать, что параметр решетки закаленного сплава равен 3,556 кХ.

Как и для сплавов Ni—Al , для тройного сплава Ni—Al—Ti после закалки также наблюдаются сверхструктурные отражения, говорящие о наличии областей с дальним порядком. Кроме того, на рентгенограммах диффузного рассеяния (Мо-излучение; о методике см. ⁽¹⁵⁾) видны относительно четкие, по сравнению с тепловыми, диффузные сверхструктурные максимумы. Согласно теории (см., например ⁽¹¹⁾) это явление должно указывать либо на существование ближнего порядка в неупорядоченном твердом растворе либо на отступления от идеального порядка в упорядоченной фазе.

Институт металлловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского института
черной металлургии

Поступило
18 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. J. Bradley, Proc. Phys. Soc., **52**, 80 (1940). ² V. Daniel, H. Lipsom, Proc. Roy. Soc., A, **368**, 987 (1943); **182**, 378 (1944). ³ M. E. Hargreaves, Acta Crystall., **4**, 301 (1951). ⁴ Д. Балли, М. И. Захарова, ДАН, **96**, 737 (1954). ⁵ A. H. Geisler, J. B. Newkirk, Metals Technology, **15**, ТР 2444 (1948). ⁶ Ю. А. Багаряцкий, ДАН, **92**, 1157 (1953). ⁷ Д. Балли, М. И. Захарова, ДАН, **96**, 453 (1954). ⁸ Г. В. Курдюмов, Н. Т. Травина, ДАН, **95**, 77 (1955). ⁹ A. Taylor, R. W. Floyd, J. Inst. of Metals, **81**, 25 (1952). ¹⁰ А. К. Мар, Д. Тарасов, ЖТФ, **10**, 1745 (1940). ¹¹ И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, **9**, 500 (1939). ¹² И. И. Корнилов, Р. С. Минц, ДАН, **88**, 829 (1953). ¹³ A. J. Bradley, J. of Iron and Steel Inst., **168**, 233 (1951). ¹⁴ J. Manenc, C. R., **238**, 1817 (1954). ¹⁵ Ю. А. Багаряцкий, Е. В. Колонцова, Зав. лаб., **16**, 955 (1950).

* Отпуск напыленного порошка позволяет достичь равновесия за более короткое время ⁽⁹⁾.

** Как нам стало известно уже после окончания работы, добавка хрома к сплаву Ni—Ti—Al также не мешает образованию модулированных структур; период модуляции и в этом случае близок к 350 кХ ⁽¹⁴⁾.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Б. П. КОНСТАНТИНОВ и Г. Я. РЫСКИН

ФЛОТАЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОБЪЕМНОГО РАСШИРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

В литературе описано применение флотационного метода для анализа изотопного состава ^(1, 2) и для определения атомных весов ⁽³⁻⁵⁾. Точность полученных результатов, как правило, превышает точность измерения этих же величин другими методами. Флотационный метод может быть применен для других целей, например для исследования кинетики процессов в жидкой среде, сопровождающихся изменением плотности системы, для изучения зависимости плотности кристаллов и жидкостей от температуры и давления.

В настоящей работе рассмотрена возможность применения флотационного метода для определения коэффициентов расширения кристаллов.

Предлагаемый метод основан на точных измерениях разности $\Delta\rho$ между плотностями исследуемого кристалла и поплавка (или другого кристалла) с известным коэффициентом расширения. Хотя для этой цели пригодны поплавки из любого стекла, однако лучше пользоваться кварцевыми поплавками, подобными тем, которые применяются для определения содержания тяжелой воды ⁽⁶⁾.

Вывод расчетной формулы. Пусть имеются две флотационные смеси, плотность которых при данных P и T практически не изменяется в течение длительного времени. Очевидно, что каждая смесь должна при этом удовлетворять следующим требованиям: 1) смесь однородна и химически устойчива; 2) кристалл и поплавок практически не растворимы и химически не взаимодействуют с ней.

Обозначим температуры флотации кристалла и поплавка в первой жидкости через $T_{1к}$ и $T_{1п}$, а их плотность при этих температурах через $\rho_{1к}$ и $\rho_{1п}$. Соответствующие значения тех же величин во второй жидкости обозначим: $T_{2к}$, $T_{2п}$, $\rho_{2к}$ и $\rho_{2п}$. Заметим, что при температуре флотации плотности флотационной жидкости и кристалла (поплавка) в точности равны. Поэтому для определения, например, $\rho_{1к}$ достаточно измерить плотность первой жидкости при температуре флотации кристалла $T_{1к}$.

Для $\rho_{2п}$ и $\rho_{2к}$ справедливы уравнения

$$\rho_{2п} = \rho_{1п} + \bar{\beta}_п (T_{2п} - T_{1п}): \quad (1)$$

$$\rho_{2к} = \rho_{2п} + \bar{\beta}_{2ж} (T_{2к} - T_{2п}), \quad (2)$$

где $\bar{\beta}_п$ и $\bar{\beta}_{2ж}$ — средние значения изменения плотности на 1° для поплавка в интервале температур $T_{2п} \div T_{1п}$ и для второй жидкости — в интервале температур $T_{2к} \div T_{2п}$.

Подставив в (2) значение $\rho_{2п}$ из (1), получим:

$$\rho_{2к} = \rho_{1п} + \bar{\beta}_п (T_{2п} - T_{1п}) + \bar{\beta}_{2ж} (T_{2к} - T_{2п}). \quad (3)$$

Одновременно для плотности $\rho_{2к}$ имеем:

$$\rho_{2к} = \rho_{к1} + \bar{\beta}_к (T_{2к} - T_{1к}), \quad (4)$$

где

$$\rho_{1к} = \rho_{1п} + \bar{\beta}_{1ж} (T_{1к} - T_{1п}), \quad (5)$$

а $\bar{\beta}_к$ и $\bar{\beta}_{1ж}$ — соответственно, средние значения изменения плотности на 1° для кристалла в интервале $T_{2к} \div T_{1к}$ и для первой жидкости в интервале $T_{1к} \div T_{1п}$.

Из (4) и (5) следует

$$\rho_{2к} = \rho_{1п} + \bar{\beta}_{1ж} (T_{1к} - T_{1п}) + \bar{\beta}_к (T_{2к} - T_{2к}). \quad (6)$$

Из (3) и (6) получаем для $\bar{\beta}_к$

$$\bar{\beta}_к = \frac{\bar{\beta}_{2ж} (T_{2к} - T_{2п}) - \bar{\beta}_{1ж} (T_{1к} - T_{1п}) + \bar{\beta}_п (T_{2п} - T_{1п})}{T_{2к} - T_{1к}}. \quad (7)$$

Таким образом, для вычисления $\bar{\beta}_к$ достаточно кроме температур флотации кристалла и поплавка в обеих жидкостях измерить только изменение плотности первой жидкости в интервале $T_{1к} \div T_{1п}$ и второй в интервале $T_{2к} \div T_{2п}$ (предполагается, что $\beta_п$ — изменение плотности поплавка с температурой — известно).

Если первую жидкость или поплавок подобрать так, чтобы $T_{1п} = T_{1к}$, то второй член в числителе правой части (7) будет равен нулю. Тогда для $\beta_к$ получим

$$\beta_к = \frac{\bar{\beta}_{2ж} (T_{2к} - T_{2п})}{T_{2к} - T_{1к}} + \frac{\bar{\beta}_п (T_{2п} - T_{1п})}{T_{2к} - T_{1к}}. \quad (8)$$

В этом случае отпадает необходимость в определении $\beta_{1ж}$.

Таким образом, измерение температурных коэффициентов расширения кристаллов может быть приведено к более простой задаче, а именно, к определению коэффициентов расширения жидкостей. При этом для измерения достаточно иметь лишь небольшой кристаллик, весом в несколько миллиграмм.

Легко видеть из уравнения (8), что аналогичным образом можно решить обратную задачу: определить коэффициент расширения жидкости, если известен коэффициент расширения кристалла, плотность которого близка к плотности рассматриваемой жидкости.

Оценка точности метода. При оценке точности метода можно пренебречь погрешностью, вносимой в результат вторым членом правой части уравнения (8), так как в случае применения кварцевых поплавков значения этого члена составляют меньше 1% от первого члена.

Из (8) для относительной погрешности $\bar{\beta}_к$ находим

$$\frac{\Delta \bar{\beta}_к}{\bar{\beta}_к} = \frac{\Delta \beta_ж}{\beta_ж} + \frac{\Delta (T_{2к} - T_{2п})}{T_{2к} - T_{2п}} + \frac{\Delta (T_{2к} - T_{1к})}{T_{2к} - T_{1к}}.$$

Для оценки величины погрешности будем считать погрешность измерения температуры флотации равной $2 \cdot 10^{-3}^\circ$. Это значение согласуется с литературными данными и с опытом авторов. Далее предположим, что условия опыта подобраны так, чтобы разность $T_{2к} - T_{2п} = 1^\circ$ (заметим, что она может меняться в диапазоне от нуля до нескольких градусов). Найдем соответствующее значение $T_{2к} - T_{1к}$.

Из (8) легко видеть, что приближенно

$$T_{2к} - T_{1к} \simeq \frac{\bar{\beta}_{ж}}{\beta_{к}} (T_{2к} - T_{2п});$$

так как для большинства солей $\bar{\beta}_{ж}/\beta_{к} \approx 10$, то $T_{2к} - T_{1к} \approx 10^\circ$, отсюда

$$\frac{\Delta\beta_{к}}{\beta_{к}} = \frac{\Delta\bar{\beta}_{ж}}{\beta_{ж}} + 4 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{-4},$$

т. е. максимальная погрешность, обусловленная флотационными измерениями, равна примерно 0,5%. Ошибка пикнометрических определений $\bar{\beta}_{ж}$ также не превышает 0,5%. Таким образом, погрешность отдельного результата для $\bar{\beta}_{к}$, измеренного флотационным методом, не должна превышать 1%.

Произведенная оценка подтвердилась при измерении нами флотационным методом величин $\beta_{к}$ для NaCl, KCl, KBr и LiF.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
6 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. L. Johnston, D. A. Hutchison, J. Chem. Phys., **8**, 869 (1940).
² D. A. Hutchison, J. Chem. Phys., **14**, 401 (1946). ³ D. A. Hutchison, J. Chem. Phys., **10**, 489 (1942). ⁴ D. A. Hutchison, J. Chem. Phys., **13**, 383 (1945).
⁵ D. A. Hutchison, J. Am. Chem. Soc., **76**, 967 (1954). ⁶ А. И. Бродский, Химия изотопов, 1952.

Академик А. А. ЛЕБЕДЕВ, В. В. БАЛАКОВ и В. Г. ВАФИАДИ

СВЕТОВОЙ ДАЛЬНОМЕР ДЛЯ ГЕОДЕЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение расстояний в геодезии, производимое с точностями от 1 : 20 000 до 1 : 1 000 000 от измеряемого расстояния, требует длительных трудоемких полевых работ. Подобные измерения можно в большой степени облегчить применением светового дальномера, измеряющего расстояния по времени, в течение которого свет проходит это расстояние. Такой дальномер был нами построен в 1936 г. В последующие годы в литературе ^(1,2) появилось описание ряда аналогичных приборов.

Любое устройство, применяемое для прямого измерения скорости света, могло служить и для измерения расстояний, т. е. световым дальномером, однако известные в то время подобные установки были чрезмерно сложны, и на их основе трудно было бы осуществить достаточно легкий прибор, способный работать в полевых условиях.

Основной элемент такого устройства — это модулятор света, позволяющий прерывать свет с высокой частотой. Ячейка Керра может обеспечить модуляцию света с очень высокой частотой, но потери света в ячейке Керра велики.

Нами разработан световой модулятор нового типа. Он представляет собой интерферометр Майкельсона, одно из зеркал которого выполнено в виде пластинки из кристаллического кварца. Пластика вырезана из кристалла кварца так, как это делается при изготовлении пьезопрепаратов, служащих для стабилизации частоты в радиотехнике. Одна из граней пластинки отполирована на плоскость с точностью до 0,1 интерференционной полосы и покрыта зеркальным слоем алюминия.

Устройство и принцип действия модулятора можно пояснить чертежом (см. рис. 1), на котором представлена и блок-схема светового дальномера.

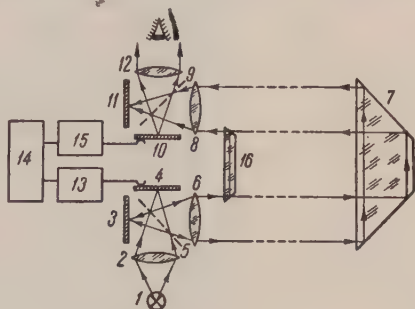
Источник света 1 проектируется объективом 2 на поверхности зеркал 3 и 4 интерферометра. После отражения от зеркал 3 и 4 свет проходит через полупрозрачное разделительное зеркало 5 и выходит из прибора через объектив 6. Сила света, выходящего из объектива, вследствие интерференции двух световых пучков, отраженных от зеркал 3 и 4, зависит от разности хода этих пучков и изменяется при небольших перемещениях поверхности зеркала 4 в направлении нормали к ней.

Если подать на кварцевую пластинку 4, служащую зеркалом интерферометра, электрическое поле высокой частоты, пластинка будет колебаться, разность хода лучей в интерферометре будет периодически изменяться и свет, выходящий из объектива 6, будет модулирован.

Отсутствие поляризатора, в котором теряется 50% света, делает интерференционный модулятор более выгодным, чем ячейка Керра.

На основе интерференционного модулятора нами построен световой дальномер, принцип действия которого заключается в следующем (рис. 1). Выходящий из объектива 6 параллельный пучок модулированного света направляется на отражатель 7 из возвратно-отражающих призм, установленный в той точке, расстояние до которой требуется измерить, и возвращается обратно к дальномеру. Приемный объектив 8 вместе с окуляром 12

образует зрительную трубу, через которую в виде светящейся точки наблюдается удаленный отражатель. В ходе лучей этой трубы помещен второй интерференционный модулятор (с зеркалами 9, 10 и 11), таким образом, что опус объектива 8 совпадает с отражающими поверхностями 9 и 10. Зеркалом 11 служат также пьезокварцевая пластинка, которую можно приводить в колебания с той же частотой, что и зеркало 4.



его светового пучка может изменяться в пределах полного периода. Яркость изображения удаленного отражателя, наблюдаемого через приемный интерферометр, изменится в зависимости от фазы напряжения питающего кварцевое зеркало приемного интерферометра, и вращением ролика фазовращателя можно добиться погасания светящейся точки.

Тогда расстояние L до удаленного отражателя может быть определено уравнения

е v — скорость света в воздухе, f — частота модуляции света, N — целое
сло, φ_1 и φ_2 — отсчеты по лимбу фазовращателя, выраженные в градусах.

Практически оказалось более удобным и точным вести измерения, не биваясь погасания светящейся точки, а производя стробоскопическое наблюдение интерференционной картины в приемном модуляторе. Отсчеты в этом случае делаются при тех положениях рукоятки фазовращателя, когда искривление интерференционных полос одинаково как при освещении картины через призму 16, так и при наблюдении в свете, прошедшем измеряемое расстояние.

Построенный нами прибор (см. рис. 2), был испытан в полевых условиях в 1936 г. Интерференционные модуляторы работали на частоте 1,5 Мгц

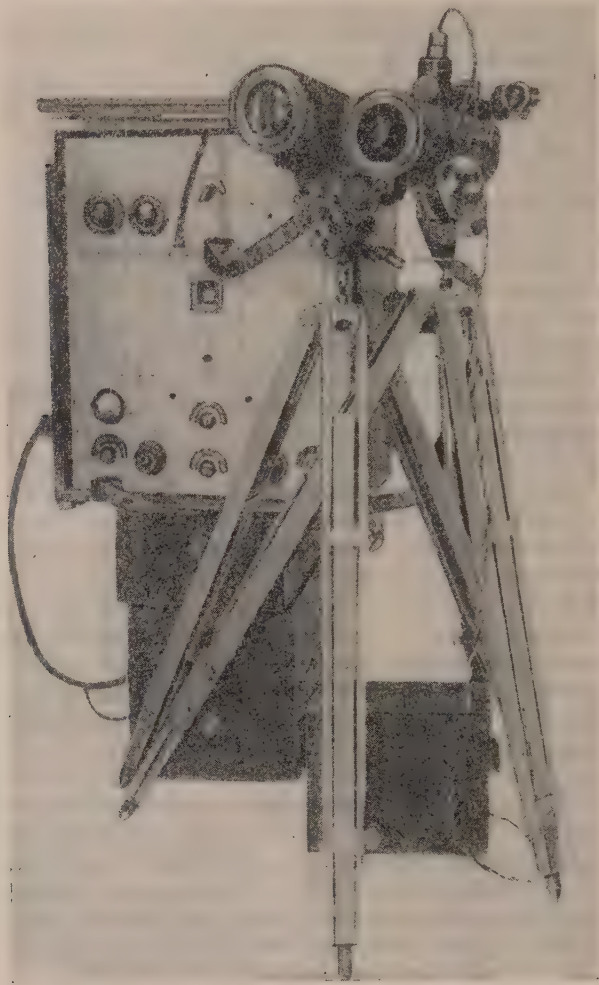


Рис. 2

Приемный и передающий объективы имели диаметр 80 мм. Источником света служила вольфрамовая лампа накаливания мощностью в 4 вт. Питание осуществлялось от аккумуляторных батарей. Отражатель был собран из 16 возвратно-отражающих призм со стороной в 80 мм. На расстоянии 3,5 км ошибка измерений составляла 2—3 м.

В последние годы прибор был усовершенствован Ю. В. Поповым, заменившим приемный интерферометр фотоумножителем. В этом случае при частоте модуляции света 5 Мгц, диаметре передающего объектива 250 мм, диаметре приемного объектива 150 мм, источнике света в виде ртутной лампы сверхвысокого давления мощностью 60 вт удалось измерять расстояния до 17 км с погрешностью $\pm 8,5$ см, т. е. с относительной ошибкой до 1 : 200 000 от измеряемого расстояния.

Поступило
27 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Bergstrand, Ark. f. Matem., Astron. och Fysik, 29-A, No. 30 (1943)
² W. Hansen, Electronics, No. 7, July, 76 (1948).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

С. Б. РАТНЕР и В. В. ЛАВРЕНТЬЕВ

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ ТРЕНИЯ ПОКОЯ РЕЗИНЫ
БЕЗ СМАЗКИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 31 X 1955)

Высокая эластичность резины, как ее специфическое свойство, вызывает как практический, так и теоретический интерес в связи с проблемой трения резины. Практический аспект этой проблемы очевиден: благодаря высокоэластичности резины она (в отличие от обычных твердых тел) широко применяется в условиях трения без смазки.

Теоретическая же сторона проблемы связана с наличием значительной свободы теплового перемещения довольно больших частиц (сегментов), высокоэластического материала. Это отражается в идее Шаламаха ⁽¹⁾ о том, что «условия соприкосновения резины и подкладки подобны тем, которые существуют между соседними слоями молекул в ламинарном потоке вязкой жидкости высокого молекулярного веса» и что «трение резины есть динамический процесс, основанный на механизме активации». На основе опытов Шаламах установил следующее приближенное соотношение

$$V = Ae^{-\frac{E - \alpha F}{RT}}, \quad (1)$$

где V — скорость движения образца резины; F — тянущая сила (равная силе трения); A и α — константы; RT — энергия теплового движения; E — энергия активации (15—20 ккал/моль). Шаламах отмечает, что «когда опытные данные описываются уравнением типа (1), то предполагается, что элементарная частица принимающая участие в процессе, заключена в потенциальной яме, из которой она время от времени освобождается и переходит в соседние ямы благодаря тепловым столкновениям, и что под влиянием внешнего усилия эти прыжки перестают происходить беспорядочно и направляются таким образом, чтобы уменьшить усилие».

Эти представления общеприняты в физической и химической кинетике. Но формула (1) не точно их выражает, поскольку она учитывает процессы перехода частиц (через барьер) лишь в направлении тангенциальной силы F . Между тем, известна ⁽²⁾ основанная на этих же представлениях достаточно точная формула, учитывающая переход частиц как в направлении внешней силы F , так и в противоположном направлении:

$$V = Be^{-E/RT} \operatorname{sh} \frac{\alpha F}{RT}. \quad (2)$$

Формула (2) практически совпадает с (1) при больших значениях F (или V). Но она существенно отличается при малых F (или V), причем V пропорционально F согласно (2).

Подобные рассуждения привели ⁽³⁾ к утверждению, что только при $F=0$ скорость скольжения резины равна нулю, что при сухом трении резины (в отличие от твердых тел) коэффициент трения покоя равен нулю, а следовательно, масса резины всегда движется. Поэтому представляет принципиальный интерес постановка прямых опытов для выяснения вопроса о том, может ли остановиться резина под действием силы трения.

При помощи маятникового трибометра ⁽⁴⁾ нами проведены опыты для проверки наличия трения покоя резины.

Самописец прибора (см. рис. 1) работает по новой схеме, позволяющей в координатах $F-x$ регистрировать путь x , пройденный образцом под влиянием силы тяги F (см. рис. 2).

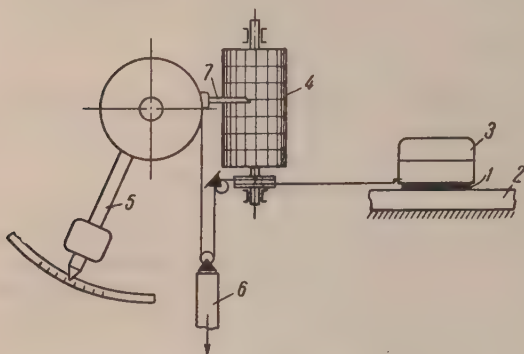


Рис. 1. Схема маятникового трибометра. 1 — образец резины; 2 — твердая подкладка 3 — груз N , создающий нормальное давление; 4 — барабан для записи зависимости силы тяги (по вертикали) от пути образца x (по горизонтали); 5 — маятник с грузом; 6 — поступательно перемещающийся шток, присоединенный к мотору; 7 — перо самописца

левый конец натянутой нити поднимается, так как образец продолжает двигаться влево. В точке B образец самопроизвольно остановился; ордината этой точки отвечает F^0 — кинетическому трению покоя, т. е. значению F при $V \rightarrow 0$. Мы видим, что $F^0 \neq 0$.

Проверим, справедлив ли наш вывод. Включив мотор, опять (как и на участке OA) наблюдаем рост силы тяги на участке $BГ$ — без видимого движения образца. На участке $ГД$ (как и AB) — снова движение образца. Выключив в точке $Д$ мотор, мы на участке $ДЕ$ (как и на участке $БВ$) наблюдаем постепенное падение кинетического трения, сопровождаемое движением образца. Но теперь мы не дали образцу самопроизвольно остановиться (как это ранее произошло в точке B), а в точке E включили мотор, пока сила тяги еще не упала до F^0 (точка B). Поэтому участок $ЕЖ$, соответствующий движению, оказался не похож на участок $БГ$ (а скорее похож на участок $ГД$), ибо из точки B образец перешел к движению ($ГД$), лишь постепенно преодолев область покоя ($БГ$). Напротив, после замедляющегося движения в области $ДЕ$ образец начал ускоряться в точке E (когда мотор был снова включен) и продолжал двигаться в области $ЕЖ$.

В точке E' — то же значение тянущей силы, что и в E ; однако на участке $E'Г$ мы наблюдаем принципиально иной ход кривой $F(x)$, чем $ЕЖ$, ибо в последнем случае продолжалось движение, а в первом был покой. Иначе объяснить различие формы участков $E'Г$ и $ЕЖ$ невозможно, так как, если бы в первом случае не произошла полная остановка, то не могла бы обна

Участок OA отвечает постепенному увеличению силы тяги; при этом, повидимому, сохраняется покой. В области точки A начинается движение образца, причем сила тяги постепенно увеличивается до точки B , соответствующей силе кинетического трения F_v ($V = 100$ мм/мин). В точке B был выключен мотор, создающий перемещение нижнего блока, и маятник повис в воздухе, уравновешенный силой трения. На участке $БВ$ происходит постепенное падение маятника, отвечающее уменьшению силы трения (сопровожаемое уменьшением скорости перемещения образца). При этом

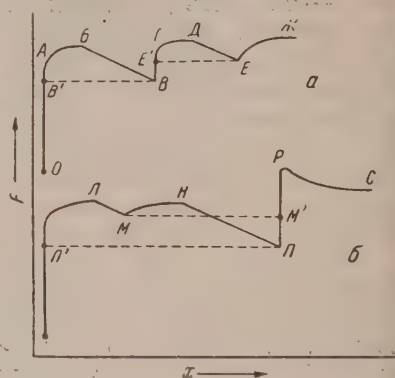


Рис. 2. Копия записи зависимости силы тяги F от пути x

житься и зависимость силы трения от продолжительности данной остановки. Другими словами, если бы эта остановка была только кажущейся соответствовала бы движению столь медленному, что оно ускользало бы наблюдения, как утверждает в статье ⁽³⁾, зависимость силы от продолжительности этой кажущейся остановки не могла бы иметь ста. Следовательно, участок BE' строго вертикален. Несомненна и вертикальность участка PM' , поскольку в точках L и H мотор был остановлен, в точках M и P снова пущен, причем в точке P образец самопроизвольно остановился (и поэтому кривая после включения мотора пошла по вертикали), а в точке M образец двигался и лишь ускорился под влиянием до-вочной силы тяги.

После того как в точке P произошла самопроизвольная остановка, дали образцу стоять трое суток. Мы видим, что кривая не спустилась из, хотя образец находился под тянущей нагрузкой висящего маятника. включив динамометр через трое суток, мы обнаружили рост силы трения о точки P) и последующий спад при переходе к движению в области PC . от спад объясняется тем, что при длительном времени контакта статическое ение $F_{ст}$ стало больше, чем трение движения F_v с заданной скоростью.

Результаты исследования

Из описанных опытов вытекает схема соотношения сил трения, представленная на рис. 3. Его правая часть отражает общеизвестный факт ста кинетического трения с увеличением скорости. Но нижняя граница не равна нулю, что указывает на допустимость экстраполяции формулы типа (2) к $V = 0$ ⁽³⁾. F^0 отвечает динатам в точках B , B' , P , P' (рис. 3). В точках B и P отмечается ла трения при $t = 0$. Этот факт представляется на первый взгляд нел-альным. Но описанная методика звляет сделать точное измерение счет того, что эта точка является ойной нижней границей (статического трения при $t \rightarrow 0$ и кинетического трения при $V \rightarrow 0$), причем она реагируется за счет перехода одного вит-трения (кинетического) в другой (статический). Левая часть графика казывает, что статическое трение резины растет с увеличением продол-тельности контакта. Его нижняя граница ($t \rightarrow 0$) совпадает с F^0 , ибо к только движущееся тело остановится, закончится фаза кинетического ения и начнется фаза статического трения, причем увеличение дли-тельности контакта приводит к увеличению площади фактического сопри-новения резины с подкладкой, в результате чего трение увеличивается*. Поскольку $F(t) \geq F^0 \neq 0$, то нельзя согласиться с утверждением том, что ⁽³⁾ резина характеризуется отсутствием статического трения, куда следует, что не требуется никакой силы, чтобы сдвинуть резину с ста.

Теперь встает вопрос, каков должен быть вид формулы для кинетиче-ского трения, если, базируясь на результатах Шаламаха ⁽¹⁾, дополнительно есть роль нормальной нагрузки и шероховатости. Не вдаваясь здесь в альное рассмотрение вопроса, укажем применимую для $V > 0$ прибли-нную формулу:



Рис. 3. Соотношение трения движения и покоя. 1 — по формуле (3); 2 — по формуле (2)

* Принципиально такое явление имеет место всегда; практически оно часто может быть несущественным ^(5, 6).

$$V = Ce^{-E/RT} \operatorname{sh} \frac{\alpha(F-F^0)}{RT}, \quad (3)$$

где величина E зависит от подвижности сегментов и молекулярного взаимодействия резины с подкладкой, а величина F^0 связана с нагрузкой и шероховатостью, преодоление которой компенсирует часть тянущей силы F (7). Лишь избыток ее $F-F^0$ создает движение; поэтому при $V \rightarrow 0$ $F \rightarrow F^0 = \mu^0 N$, где коэффициент трения покоя $\mu^0 \neq 0$. Так, для трения по стали вулканизата стандартной смеси на основе СКН-20

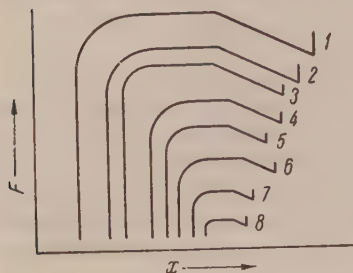


Рис. 4. Запись $F-x$ при различных удельных нагрузках (в кг/см^2): 1—10; 2—8,5; 3—7,2; 4—6,0; 5—5,0; 6—3,5; 7—2,2; 8—1

(рис. 4) приведена запись, полученная при различных нормальных нагрузках (от 1 до 10 кг/см^2). Обработка этих данных показывает, что $F^0 = \mu^0 N$, где $\mu^0 \approx 0,55$. Из рисунка это не очевидно, так как к значению ординаты, видимой на графиках, надо добавить постоянную величину, равную грузу (100 Г), создающему принудительное вращение записывающего барабана (в другом варианте прибора, несущественно отличающемся от схемы, изображенной на рис. 1).

Что касается трения в блоках (и в других частях нашего прибора), то оно приводит к поправочному коэффициенту 0,9. Это

учтено при градуировке вертикальной шкалы барабана, и значения $\mu^0 = 0,55$ уже дано в чистом виде.

Итак, при скольжении резины по полированной поверхности твердых тел не равно нулю ни F^0 — кинетическое трение покоя (сила трения движения при остановке), ни $F_{\text{ст}}$ — статическое трение (сила необходимая, чтобы преодолеть покой), причем $F_{\text{ст}} \geq F^0$. Это указывает на ошибочность работ (3,9).

Выражаем глубокую благодарность Б. В. Дерягину за большое внимание к этой работе.

Поступило
17 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Schallamach, Proc. Phys. Soc., 66, 386 (1953). ² А. Тобольский, Р. Поуэл, Г. Эйринг, Вязко-эластические свойства вещества, Сборн. № 2 Химия больших молекул, под ред. В. А. Каргина, ИЛ, 1948. ³ Г. М. Бартенев, ДАН, 96, № 6 (1954). ⁴ С. Б. Ратнер, Д. Б. Добрушкин, К. С. Косенков, Авт. свид. № 96763; С. Б. Ратнер, М. М. Резниковский, Ю. С. Зуев, Зав. лаб., № 7 (1954). ⁵ С. Б. Ратнер, ДАН, 83, № 3 (1952); 93, № 1 (1953). ⁶ С. Б. Ратнер, В. Д. Сокольская, ДАН, 86, № 1 (1952); 95, № 3 (1954); Журн. хим. пром., № 1 (1955). ⁷ Б. В. Дерягин, С. Б. Ратнер, ДАН, 103, № 6 (1955). ⁸ Б. В. Дерягин, Что такое трение? Изд. АН СССР, 1952. Сборн. Трение и граничная смазка, под ред. И. В. Крагельского, ИЛ, 1953. ⁹ Г. М. Бартенев, ДАН, 103, № 6 (1955).

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ, С. А. ГОЛУБЦОВ,
И. В. ТРОФИМОВА, А. С. ДЕНИСОВА и Р. А. ТУРЕЦКАЯ

О РОЛИ МЕДИ В РЕАКЦИИ МЕЖДУ ХЛОРИСТЫМ ЭТИЛОМ И КРЕМНИЕМ

В литературе описан ряд способов приготовления кремне-медных контактных масс для синтеза метил- и фенилхлорсиланов. Указывалось, что оптимальное количество меди составляет от 10 до 20% для реакции с хлористым метилом ⁽¹⁾ и около 50% для реакции с хлористым бензолом ⁽²⁾, однако систематических исследований влияния содержания меди на каталитическую активность кремне-медных контактных масс не проводилось. Мы изучали этот вопрос на примере реакции кремне-медного сплава с хлористым этилом.

Литературные данные по синтезу этилхлорсиланов весьма ограничены. Г. Мамедалиев с сотр. ⁽³⁾ проводил реакцию между сплавом ферросилиция (80%) с медью (20%) и хлористым этилом. По данным Рохова ⁽⁴⁾, при взаимодействии между хлористым этилом и кремне-медной массой образуется смесь, содержащая 26% диэтилдихлорсилана и 27% этилтрихлорсилана, и основной продукт реакции четыреххлористый кремний. В основу нашей работы была положена разработанная нами в 1952 г. методика синтеза, дающая возможность избежать образования четыреххлористого кремния и направить реакцию в основном в сторону образования диэтилдихлорсилана.

В реактор загружается 150 г измельченного сплава, который тщательно просушивается в токе азота, после чего через сплав пропускается ток хлористого этила. Продукты реакции (смесь этилхлорсиланов и избытка неореагировавшего хлористого этила) конденсируются, проходя через тарельчатый холодильник, и собираются в приемнике. После 4-часового пропускания хлористого этила синтез прекращается (при этом сплав еще полностью сохраняет свою активность), продукты реакции сливаются и подвергаются ректификации на колонке диаметром 12 мм эффективностью 3 теоретических тарелок.

При ректификации выделяются: 1) фракция, кипящая при 73—76°, содержащая в основном диэтилдихлорсилан $C_2H_5SiHCl_2$; 2) фракция, кипящая при 97—100° и представляющая собой смесь 70—90% этилтрихлорсилана $C_2H_5SiCl_3$ и 10—30% диэтилхлорсилана $(C_2H_5)_2SiHCl$. Состав фракции рассчитывался в соответствии с результатами анализа на содержание хлора, связанного с кремнием атома водорода; 3) фракция, кипящая при 125—129°, в основном диэтилхлорсилан $(C_2H_5)_2SiCl_2$; 4) кубовый остаток (в основном продукты гидролиза).

Состав промежуточных фракций, общее количество которых не превышает 20%, рассчитывался в соответствии с анализом на содержание хлора. Каталитическая активность сплава оценивалась по содержанию продуктов реакции диэтилдихлорсилана, образование которого происходит по наиболее выгодной реакции $2C_2H_5Cl + Si \rightarrow (C_2H_5)_2SiCl_2$ и не связано с потерей органических радикалов.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по зависимости выхода и состава продуктов реакции от содержания меди в ряде испытанных по описанной методике образцов кремне-медных сплавов. Полученные результаты показывают, что с уменьшением содержания меди в сплаве с 70 до 5% содержание диэтилдихлорсилана в смеси этилхлорсиланов постепенно возрастает до 45—50% (см. рис. 1).

Таблица 1

Влияние содержания меди на каталитическую активность кремне-медных сплавов

№№ опытов	Содерж. меди в сплаве в. вес. %	Получено смеси этилхлорсиланов		Состав смеси этилхлорсиланов в %				
		в г	в г с 1 кг сплава в час	этилди- хлорсилан	этилтри- хлорсилан	диэтил- хлорсилан	диэтил- дихлор- силан	кубовый остаток
1	70*	64	184	18	50	2	20	10
2	50	174	291	38	25	4	23	10
3	30	291	485	38	23	5	24	10
4	20	270	450	23	22	8	37	10
5	20	243	407	22	19	5	44	10
6	15	320	534	30	17	5	38	10
7	5	215	359	30	20	8	51	10
8	5	249	414	22	15	6	46	11

* Реакция прекратилась через 2 часа 20 мин.

Рассматривая причины увеличения каталитической активности сплава при снижении содержания в нем меди, можно было предположить, что

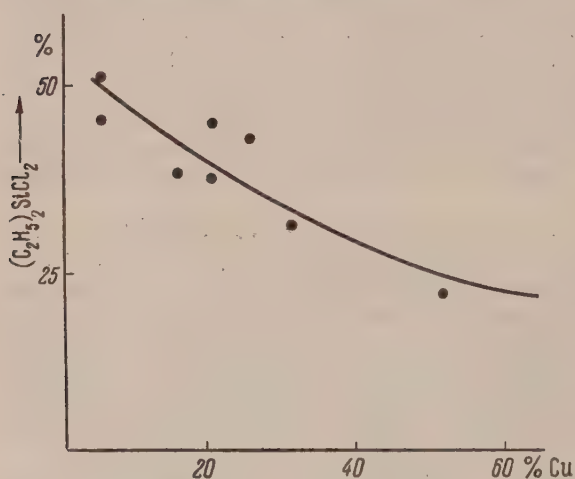


Рис. 1. Зависимость содержания диэтилдихлорсилана от содержания меди в сплаве

увеличение выхода диэтилдихлорсилана связано с уменьшением интенсивности вторичных процессов, протекающих при синтезе, например термического распада диэтилдихлорсилана.

С целью проверки влияния распада в условиях синтеза на количество и состав продуктов реакции мы пропускали через реактор, загруженный 80 г кремне-медного сплава, смесь этилхлорсиланов следующего состава: этилди-хлорсилан 23%, этилтрихлорсилан 24%, диэтилхлорсилан 5%, диэтилдихлорсилан 38%, кубовый остаток 10%.

Пройдя через реактор, смесь конденсировалась в шариковом холодильнике, а газообразные продукты разложения улавливались в газометре. Условия опыта (температура, время контакта смеси этилхлорсиланов со сплавом) соответствовали условиям синтеза продуктов. В табл. 2 приведены результаты опытов, проведенных с применением 20% и 5% кремне-медного сплава, как свежего, так и отработавшего.

Полученные данные показывают, что термический распад продуктов реакции в условиях синтеза происходит в незначительной степени. Наблюдается некоторое уменьшение содержания этилди-хлорсилана и увеличение содержания этилтрихлорсилана в смеси хлоридов, содержание же

Таблица 2

Разложение смеси этилхлорсиланов на кремне-медных сплавах

№№ пытов	% меди в спла- ве	Пропущено смеси хло- ридов, г	П о л у ч е н о								Потери при ректифи- кации в %
			Продуктов разложения		Жидкости в г	Состав жидких продуктов в %					
			твердых, г	газа, л		этилди- хлорсилан	этилтри- хлорсилан	диэтил- хлорсилан	диэтилди- хлорсилан	кубовый остаток	
1	20 *	126,4	6,0	0,55	116,2	22	26	5	39	8	3
2	20 **	106,3	5,5	2,32	97,5	16	32	3	37	12	8
3	5 *	112,9	5,5	0,95	104,3	19	27	3	40	12	менее 1
4	5 **	107,3	5,0	1,17	100,0	19	27	4	37	10	6

* Свежий сплав.

** Сплав, работавший в течение 4 час.

этилдихлорсилана практически не изменяется. Необходимо отметить также образование заметных количеств продуктов распада, как твердых (5—6% т веса смеси этилхлорсиланов), так и газообразных (количество последних начительно выше при проведении разложения на работавшем сплаве). Газообразные продукты разложения, по данным анализа, содержат 65—5% водорода, 10—20% этилена и до 14% этана.

Таким образом, следует считать, что вторичные процессы распада могут играть определенную роль в ходе синтеза этилхлорсиланов (особенно в конечной стадии синтеза), однако ими нельзя объяснить увеличение каталитической активности кремне-медных сплавов с уменьшением содержания в них меди.

Второй причиной этого явления могло быть усиление интенсивности побочных реакций, связанных с распадом хлористого этила и образованием большего количества газообразных продуктов при увеличении содержания меди в сплаве. С целью выяснения этого вопроса были проведены опыты с количественным улавливанием газообразных продуктов реакции при проведении синтеза этилхлорсиланов в течение 1 часа на сплавах с содержанием меди от 5 до 50% (табл. 3).

Приведенные в табл. 3 результаты показывают, что при высоком содержании меди в сплаве наряду с уменьшением содержания диэтилдихлорсилана имеет место резкое возрастание количества образующихся газов (этилен, водород). Наоборот, для активных сплавов с малым

Таблица 3

Влияние содержания меди в кремне-медных сплавах на разложение хлористого этила

№№ опытов	% меди в сплаве	Получено этил-хлорсиланов, г	Состав смеси этилхлорсиланов в %						Объем газа в л	Состав газа в %				n_T/n_D
			этилди-хлорсилан	этилтри-хлорсилан	диэтил-хлорсилан	диэтилди-хлорсилан	кубовый остаток	C_2H_4		C_2H_6	H_2	HCl		
1	50	55,3	42	22	6	21	9	9,5	54	10	35	1	1,68	
2	30	64,9	25	25	4	36	10	7,8	69	8	23	—	0,83	
3	25	48,8	18	20	5	48	9	8,3	69	9	22	0,6	0,87	
4*	5	59,4	20	12	6	52	10	2,4	25	21	48	6	0,17	
5	100	(разложение на меди)						0,6	17	34	31	18		

* Синтез в течение 1,5 часа.

содержанием меди характерен высокий процент диэтилдихлорсилана в смеси этилхлорсиланов и образование значительно меньших количеств газа. Весьма интересно отметить, что отношение числа молей хлористого этила, пошедшего на образование этилена и этана (n_1), к числу молей хлористого этила, пошедшего на образование диэтилдихлорсилана (n_2), приведенное в последней графе табл. 3, возрастает пропорционально содержанию меди в сплаве, что может служить показателем падения каталитической активности массы.

Данные опыта № 5 табл. 3 показывают, что при пропускании хлористого этила через порошок чистой электролитической меди продукт распадается на этилен, хлористый водород, этан и водород.

На основании изложенных экспериментальных данных можно высказать следующие соображения о ходе реакции между хлористым этилом и кремне-медными сплавами с различным содержанием меди.

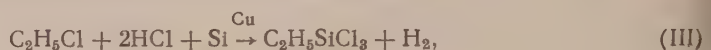
Наряду с основным направлением реакции



приводящим к образованию наиболее ценного продукта — диэтилдихлорсилана, имеет место побочный процесс каталитического разложения хлористого этила в присутствии меди:



Если в случае чистой меди образовавшийся хлористый водород в основном выделяется в свободном виде, то при реакции с кремне-медным сплавом он вступает в реакции образования этилтрихлорсилана



этилдихлорсилана



Выделяющийся при реакциях (III) и (IV) водород частично может гидрировать этилен с образованием этана. Наличие реакций (III)—(V) может быть подтверждено, во-первых, незначительным количеством хлористого водорода в газообразных продуктах реакции и, во-вторых, образованием больших количеств этилдихлорсилана и этилтрихлорсилана в тех опытах, где количество образующихся газов максимально (опыт № 1 табл. 3).

Таким образом, мы считаем возможным полагать, что при взаимодействии хлористого этила с кремне-медным сплавом медь играет двоякую роль: катализирует синтез диэтилдихлорсилана по реакции (I) и, с другой стороны, способствует разложению хлористого этилена с образованием этилена, водорода, этана и этилдихлорсилана и этилтрихлорсилана по реакциям (II)—(IV), причем с увеличением содержания меди в сплаве уменьшаются избирательные свойства сплава в направлении реакции (I) и увеличиваются в направлении реакции (II)—(IV).

Поступило
21 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Американские патенты №№ 2380996 и 2380999, кл. 260—607 (1945). ² E. G. Rochow, V. F. Gilliam, J. Am. Chem. Soc., 67, 1772 (1945). ³ Ю. Г. Мамедалиев и др., Докл. АН АзССР, 6, 365 (1950); 8, 153 (1952). ⁴ E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 67, 963 (1945).

В. Л. ВАЙСЕР и А. М. ПОЛИКАРПОВА

АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОМ МЕТА-, ОРТО- И ПАРА-КРЕЗОЛОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 12 XI 1955)

м-Крезол (т. кип. 199—200°) подвергался алкилированию ацетиленом в реакторе, в который загружали во всех опытах 20 г крезоло, 50 мл метилового спирта, различные количества катализатора $\text{H}_3\text{PO}_4\text{BF}_3$ и 1—2 г ртути. Ацетилен из баллона пропускался со скоростью от 1 до 4 л/час продолжение от 0,5 до 3 час. при разных температурах. После окончания реакции полученный алкилат экстрагировали серным эфиром, декантировали верхний слой и промывали его до нейтральной реакции. Эфир отгнали, и остаток подвергался перегонке с водяным паром, чтоб отогнать не вшедший в реакцию *м*-крезол. Оставшийся в колбе продукт при остывании кристаллизуется, и при растирании был получен порошок светложелтого цвета, растворяющийся в щелочи, спирте, горячем бензоле, уксусной кислоте. Аналогично проводились опыты с *о*- и *п*-крезолом. Выходы алкилата были различными в зависимости от концентрации катализатора, температуры реакции, скорости пропуска ацетилена и продолжительности реакции (табл. 1).

Выход алкилата в зависимости от концентрации катализатора при прочих равных условиях приведен в табл. 2.

Как видно из табл. 2, увеличение концентрации катализатора от $\frac{1}{20}$ до $\frac{1}{10}$ незначительно увеличивает выход алкилата (на 5%); увеличение концентрации до $\frac{1}{5}$ увеличивает выход на 25% и, наконец, дальнейшее увеличение катализатора уменьшает выход алкилата. Оптимальной является концентрация $\frac{1}{5}$ — такая же, как и в аналогичной реакции алкилирования фенола в спиртовом растворе ⁽¹⁾, и отличающаяся от оптимальной концентрации катализатора при алкилировании фенола в водном растворе, оптимальной $\frac{2}{5}$ ⁽²⁾.

м-Крезол алкилируется значительно легче, чем фенол, что можно видеть в сравнении 4 опытов, проведенных в одинаковых условиях концентрации, температуры и пр. (см. табл. 3).

Влияние температуры на реакцию алкилирования *м*-крезола видно из табл. 4.

Оптимальной является температура 25—30°, которая устанавливается в процессе самой реакции (без подогрева и без охлаждения). Повышение температуры вдвое почти не изменяет выхода алкилата, снижение температуры до 5—8° уменьшает выход на 20—30%.

В реакциях алкилирования фенола как в водном ⁽¹⁾, так и в спиртовом ⁽²⁾ растворе оптимальной является температура 65° это также подтверждает, что *м*-крезол алкилируется легче, чем фенол.

Выход алкилата в зависимости от скорости пропуска ацетилена при прочих равных условиях приведен в табл. 5. Как видно из таблицы, увеличение скорости пропуска ацетилена от 1 до 4 л/час увеличивает выход

Алкилирование *м*-, *о*- и *п*-крезола

№№ опытов	Катализатор, мл	Т-ра в °С	Скорость пропускания ацетилена, л/час	Продолжит. реакции, час.	Получено алкилата, г	Выход в %	
						по ацети- лену	по крезолу
м-Крезол							
1	20	55—60	3	2	21	33	94
2	20	55—60	—	—	—	—	*
3	20	55—60	—	—	—	—	*
4	20	25—30	2	2	13	30	58***
5	20	25—40	3	2	19	29	85
6	10	55—60	3	2	21	32	94
7	10	25—30	3	2	22	34	98
8	10	5—8	3	2	14	22	62***
9	10	55—60	3	2	22	34	98**
10	5	55—60	3	2	16	25	72
11	2,5	55—60	3	2	15	23	67
12	10	55—60	3	1	13	41	58
13	10	55—60	3	0,5	5,5	34	24
14	10	55—60	3	3	22	23	98
15	10	55—60	1	2	11	51	49
16	10	55—60	2	2	16	37	72
17	10	55—60	4	2	22	26	98
о-Крезол (т. пл. 31,5°)							
18	20	65—70	3	2	20	31	89
19	10	65—70	3	2	11	17	49
п-Крезол (т. пл. 36°)							
20	20	65—70	3	2	22	34	98

* Опыты №№ 2 и 3 проводились как контрольные без ацетилена для выяснения вопроса, не реагирует ли метиловый спирт с крезолом в данных условиях. Такой реакции не обнаружено. При аналогичной проверке с другими опытами из раствора отгонялся чистый крезол.

** В опыте № 9 вместо 2 г окиси ртути прибавляли 1 г.

*** Температура 25—30° устанавливалась в процессе самой реакции, температура 55—60° при подогреве на водяной бане, температура 5—8° при охлаждении.

алкилата вдвое, если считать по крезолу, и уменьшает вдвое, если считать по ацетилену. Такие противоречивые данные можно объяснить тем, что при

Таблица 2

№№ опытов	Концентрация катализатора *	Выход алкилата в %	
		по ацетилену	по крезолу
1	2/5	33	94
6	1/5	32	94
9	1/5	34	98
10	1/10	25	72
11	1/20	23	67

* Концентрация катализатора дана как отношение объема катализатора (кислоты) к взятому объему метилового спирта.

увеличении скорости подачи ацетилена много ацетилена уходит из сферы реакции и не успевает реагировать, поэтому более правильно судить о выходах по крезолу, который все время остается в реакторе.

Выход алкилата в зависимости от продолжительности реакции при прочих равных условиях приведен в табл. 6. Увеличение продолжительности реакции от 0,5 до 3 час. увеличивает выход алкилата в 4 раза по крезолу. Оптимальной продолжительностью реакции надо считать 2 часа. Здесь также обнаруживается то же противоречие: с увеличе-

ем продолжительности выход по ацетилену уменьшается. Аналогичное явление имеет место в реакции алкилирования фенола в спиртовом растворе (1).

Таблица 3

№№ опытов	Компонент реакции	Выход в %
1	Крезол	94
306	Фенол	45 (1)
6	Крезол	94
281	Фенол	55 (1)

Таблица 4

№№ опытов	Т-ра в °С	Выход в %	
		по ацетилену	по крезолу
6	55—60	32	94
7	25—30	34	98
8	5—8	22	62

Таблица 5

№№ опытов	Скорость в л/час	Выход в %	
		по ацетилену	по крезолу
15	1	51	49
16	2	37	72
6	3	32	94
17	4	26	98

Таблица 6

№№ опытов	Продолжит. реакции, час.	Выход в %	
		по ацетилену	по крезолу
13	0,5	34	24
12	1	41	58
6	2	32	94
14	3	23	98

Сравнительные данные выходов по 3 опытам алкилирования *м*-, *о*-*п*-крезолов приведены в табл. 7.

Сравнительные данные по выходам алкилатов *м*-крезола, толуола и фенола в спиртовом растворе в почти одинаковых условиях опыта приведены в табл. 8. Из таблицы видно, что по реактивности в реакциях алкилирования указанные вещества могут быть расположены в ряд *м*-крезол > фенол > толуол и что выход алкилатов фенола и толуола в сумме равны —88% от выхода *м*-крезола. Это, во всей вероятности, связано в какой-то степени с большим ориентирующим влиянием радикала CN_2 и функциональной группы ОН в молекуле *м*-крезола, в которой каждая $\text{C} - \text{H}$ -связь подвергается двойному влиянию метилового радикала и гидроксильной группы.

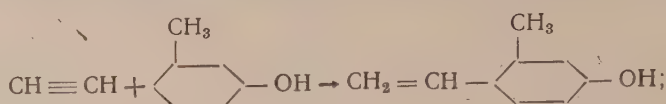
Таблица 7

№№ опытов	Компонент реакции	Выход в % по крезолу
20	<i>п</i> -Крезол	98
1	<i>м</i> -Крезол	94
18	<i>о</i> -Крезол	89

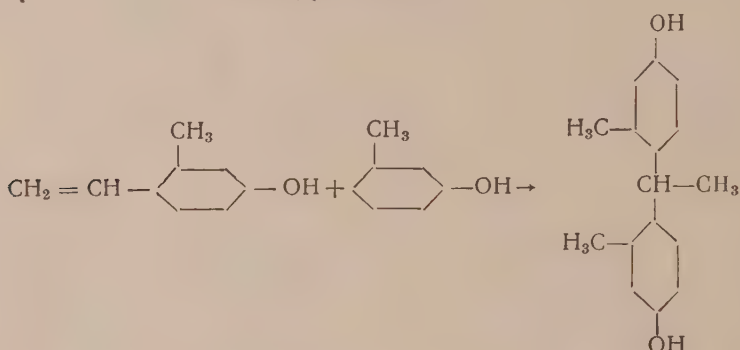
Таблица 8

№№ опытов	Продукт	Концентрация катализатора	Т-ра в °С	Продолжит. реакции, час.	Общ. выход в %
14	<i>м</i> -Крезол	1/5	55—60	3	98
—	Толуол	1/5	55—60	3	31
281	Фенол	1/5	60—65	3	55 (1)
1	<i>м</i> -Крезол	2/5	55—60	2	94
—	Толуол	2/5	50—65	3	34
304	Фенол	2/5	65	3	44 (1)

Реакция алкилирования крезолов проходит в две стадии: в первой получается винилкрезол согласно уравнению (1):



во второй стадии согласно уравнению (2)



получается вещество, идентифицированное нами как этилиден ди-крезол $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

Такое строение подтверждает:

1) Элементарный анализ *m*-крезола:

Найдено %: С 79,7; 78,1; Н 7,27; 7,2; О 13,03; 14,7
Вычислено %: С 79,4; Н 7,44; О 13,16

2) Определение гидроксильных групп по Церевитинову — Чугаеву
найденно %: ОН 15,4; вычислено %: 14,0.

3) Определение молекулярного веса по Расту: найдено 254 и 242
вычислено 242.

Винилкрезол или полимер винилкрезола не обнаружен; по всей вероятности, скорость реакции по уравнению 2 значительно больше скорости возможной реакции полимеризации винилкрезола.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
11 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

В. Л. Вайсер, А. М. Поликарпова, ДАН, 97, № 4 (1954).
В. Л. Вайсер, ДАН, 103, № 5 (1955).

И. В. ГОСТУНСКАЯ, Н. И. ТЮНЬКИНА и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ МОНООЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ АМИДА КАЛЬЦИЯ

Б. А. Казанский и Н. Ф. Глушнев ⁽¹⁾ наблюдали изомеризацию диенов с изолированными двойными связями в диены с сопряженной системой двойных связей при восстановлении гексааммиакатом кальция. Нам удалось показать, что изомеризирующим действием обладает не сам гексааммиакат кальция, а амид кальция, образующийся при распаде гексааммиаката: $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6 \rightarrow \text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2$ и что реакция изомеризации в присутствии амида кальция имеет каталитический характер ⁽²⁾.

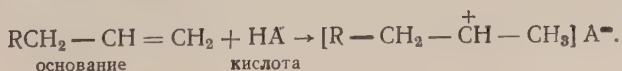
Настоящая работа была предпринята с целью более подробного изучения этой реакции на примере изомеризации моноолефинов алифатического ряда. В качестве объектов исследования были взяты 2-метилбутен-1; 3-метилбутен-1; гексен-1; 2,3-диметилбутен-1; 2,3-диметилбутен-2; 2,5-диметилгексен-2 и 2,5-диметилгексен-3. Изомеризация проводилась при 70°, а для 2,5-диметилгексена-3 также при 120°.

Изучение состава продуктов изомеризации показало, что в исследуемых условиях происходит изомеризация олефинов с перемещением двойной связи как от края углеводородной цепи к центру, так и от центра цепочки к ее краю, причем в смеси изомеров преобладает изомер с наибольшей степенью замещения при двойной связи. Например: в смеси изопентенов преобладает 2-метилбутен-2, в смеси 2,5-диметилгексенов преобладает 2,5-диметилгексен-2 и т. д.

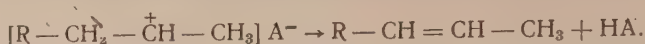
Для сравнения легкости, с которой изомеризуются моноолефины различного строения, были определены относительные скорости изомеризации олефинов. Гексен-1, обладающий нормальным строением, изомеризуется несравненно быстрее, чем гексен изостроения 2,3-диметилбутен-1. Сравнение относительных скоростей изомеризации олефинов, отличающихся только положением двойных связей в молекуле, показывает, что во всех случаях быстрее изомеризуется тот изомер, в котором аллильный углерод имеет меньшую степень замещения. Например, 2-метилбутен-1 быстрее, чем 3-метилбутен-1, изомеризуется в 2-метилбутен-2, и т. д.

Изомеризация олефиновых углеводородов под влиянием амида кальция и амидов калия и натрия, наблюдавшаяся рядом авторов ^(2, 3, 5), представляет довольно неожиданное явление, так как амиды щелочных и щелочно-земельных металлов являются сильными основаниями, а большинство известных катализаторов изомеризации имеет кислый характер.

Согласно наиболее принятым в настоящее время представлениям о механизме изомеризации олефинов, в присутствии кислых катализаторов образуются промежуточные карбоний-ионы:



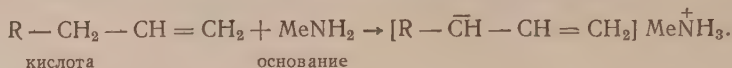
Последующий обратный переход протона от карбоний-иона к катализатору может привести к перемещению двойной связи:



В реакции образования карбоний-иона олефины, присоединяющие протоны, ведут себя как основания. Однако, согласно современным представлениям в области теории кислот и оснований, высказанных впервые Брэнстедом, Лоури и Льюисом и успешно развиваемым в последние годы А. И. Шатенштейном (⁵⁻¹⁴), углеводороды могут играть роль и слабых оснований и слабых кислот в зависимости от среды и характера реагирующих с ними агентов.

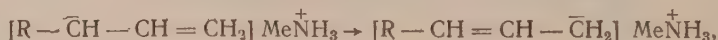
Изучая изотопный обмен в углеводородах различных классов, Шатенштейн показал, что углеводороды в жидком аммиаке в присутствии амидов калия ведут себя как слабые кислоты, сила которых может быть охарактеризована скоростью изотопного обмена.

Можно предположить, что и в реакции изомеризации под влиянием амидов металлов олефины проявляют свои кислотные свойства и обладают способностью отщеплять протон с образованием промежуточного карбаниона (иона с трехвалентным отрицательным углеродом):

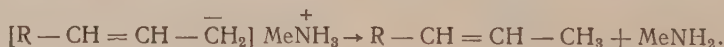


При образовании карбаниона наиболее вероятно отщепление в первую очередь водорода в аллильном положении; это видно из работ Шатенштейна по изотопному обмену в олефинах (^{5, 10}) и работ Мортон по металлизированию олефинов (¹⁵⁻¹⁹), в которых показано, что наибольшей подвижностью обладают водородные атомы в аллильном положении.

В образовавшемся карбанионе вероятно смещение отрицательного заряда к двойной связи с образованием нового карбаниона:

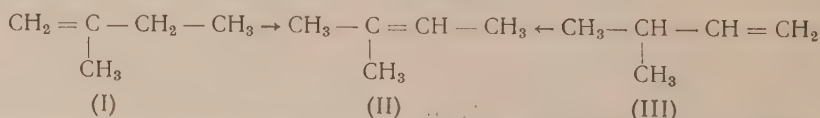


который после присоединения протона дает олефин с новым положением двойной связи:



Такой механизм реакции объясняет каталитический характер реакции и разницу в скоростях изомеризации олефинов различного строения под влиянием амида кальция.

Действительно, согласно данным Мортон (¹⁵) и Шатенштейна (¹³), подвижность аллильного водорода уменьшается при переходе от метильной группы к метинной: $CH_3 > CH_2 > CH$; тогда большая скорость изомеризации 2-метилбутена-1 (I) в 2-метилбутен-2 (II) по сравнению со скоростью изомеризации 3-метилбутена-1 (III) в 2-метилбутен-2 (II) может быть объяснена тем, что в первом олефине аллильный водород находится в CH_2 -группе и обладает большей подвижностью, чем аллильный водород во втором ампиле (III), где он находится в CH -группе:



Аналогичным образом может быть объяснена большая скорость изомеризации 2,3-диметилбутена-2 в 2,3-диметилбутен-1, нежели скорости обратной реакции, и большая скорость изомеризации 2,5-диметилгексена-2 в 2,5-диметилгексен-3, чем скорость изомеризации алкена-3 в алкен-2.

Экспериментальная часть

Свойства исследуемых моноолефинов. 3-метилбутен-1: т. кип. 20,2° (760 мм); n_D^{20} 1,3645, d_4^{20} 0,6269. 2-Метилбутен-1: т. кип. 31,3° (760 мм); n_D^{20} 1,3772, d_4^{20} 0,6500. Гексен-1: т. кип. 63,3° (760 мм); n_D^{20} 1,3881, d_4^{20} 0,6733. 2,3-Диметилбутен-1: т. кип. 55,5° (760 мм); n_D^{20} 1,3899, d_4^{20} 0,6765. 2,3-Диметилбутен-2: т. кип. 72,7° (760 мм); n_D^{20} 1,4130, d_4^{20} 0,7080. 2,5-Диметилгексен-2: т. кип. 112,6° (760 мм); n_D^{20} 1,4155, d_4^{20} 0,7224. 2,5-Диметилгексен-3: т. кип. 101—101,2° (760 мм); n_D^{20} 1,4048, d_4^{20} 0,6999.

Изучение состава продуктов изомеризации моноолефиновых углеводородов. Изомеризация проводилась при нагревании олефина (или смеси двух изомеров) с амидом кальция, взятых в молярном отношении олефин:амид = 1:0,33, до прекращения изменения показателя преломления смеси, т. е. до достижения постоянного состава смеси при температуре 70°, а для 2,5-диметилгексена-3 также при температуре 120°. Состав продуктов изомеризации определен путем разгонки изомеризатов на колонке в 70 теоретических тарелок и путем исследования спектров комбинационного рассеяния света полученных фракций*. Состав продуктов изомеризации олефинов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Исходный моноолефин	Т-ра в °С	Состав катализата	
		моноолефин	содерж. в %
3-Метилбутен-1	70	3-Метилбутен-1	8
		2-Метилбутен-2	92
2-Метилбутен-1	70	2-Метилбутен-1	11
		2-Метилбутен-2	89
Гексен-1	70	Гексен-1	10
		Гексен-2 + гексен-3	90
2,3-Диметилбутен-1	70	2,3-Диметилбутен-1	13
		2,3-Диметилбутен-2	87
2,5-Диметилгексен-2	70	2,5-Диметилгексен-1	18,6
		2,5-Диметилгексен-2	74,6
		2,5-Диметилгексен-3	7,0
2,5-Диметилгексен-3	120	2,5-Диметилгексен-1	4,3
		2,5-Диметилгексен-2	81,7
		2,5-Диметилгексен-3	14,0

Изучение относительных скоростей изомеризации моноолефиновых углеводородов. Моноолефины пропускались через каталитическую трубку с амидом кальция при температуре 70°, а в случае 2,3-диметилгексена-3 при 120°, с объемной скоростью 0,2. Процент превращения моноолефинов вычислялся по изменению показателя преломления углеводорода в результате изомеризации. Этот способ определения состава, пригодный для бинарных смесей, мог быть применен и в данном случае, так как оказалось, что при изомеризации амиленов и 2,3-диметилбутиенов получаются бинарные смеси, а при изомеризации гексена-1 и октенов, хотя и образуются смеси трех изомеров, но константы двух из них практически совпадают (гексена-2 и гексена-3; 2,5-диметилгексена-1 и 2,5-диметилгексена-2); поэтому состав таких смесей

* Спектры снимались Е. Г. Трещовой, В. Т. Алексаняном и Х. Е. Стериним.

может быть рассчитан по показателю преломления так же, как и состав бинарных смесей. В табл. 2 приведены данные по содержанию продуктов изомеризации в катализате и указывается процент от концентрации этих продуктов изомеризации в равновесных смесях по данным настоящей работы, приведенным в табл. 1.

Таблица 2

Исходный моноолефин	Т-ра в °С	Продукты изомеризации	Содерж. продукта изомеризации в %	
			в катализате	в пересчете на равновесные концентрации
2-Метилбутен-1	70	2-Метилбутен-2	62,2	70,5
3-Метилбутен-1	70	2-Метилбутен-2	55,0	60,1
Гексен-1	70	Гексен-2 + гексен-3	90	100
2,3-Диметилбутен-1	70	2,3-Диметилбутен-2	1,5	1,7
2,3-Диметилбутен-2	70	2,3-Диметилбутен-1	3,5	27
2,5-Диметилгексен-2	70	2,5-Диметилгексен-3	8	100
2,5-Диметилгексен-3	70	Не изменился	—	—
2,5-Диметилгексен-3	120	2,5-Диметилгексен-1 + +2,5-диметилгексен-2	82	95

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский, Н. Ф. Глушнев, Изв. АН СССР, ОМОН, 1065 (1938).
- ² И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, ЖОХ, 25, 1995 (1955).
- ³ W. Hüskel, H. Bretschneider, Lieb. Ann., 540, 172 (1939). ⁴ A. I. Birch, J. Chem. Soc., 1947, 1642. ⁵ А. И. Шатенштейн, Л. И. Васильева и др., ДАН, 85, 381 (1952). ⁶ А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, М., 1949. ⁷ А. И. Шатенштейн, ДАН, 70, 1029 (1950). ⁸ А. И. Шатенштейн, Н. М. Дыхно и др., ДАН, 79, 479 (1951). ⁹ А. И. Шатенштейн, ЖФХ, 25, 1206 (1951). ¹⁰ А. И. Шатенштейн, Усп. хим., 21, 914 (1952). ¹¹ А. И. Шатенштейн, Л. И. Васильева, Н. М. Дыхно, ЖФХ, 28, 193 (1954). ¹² А. И. Шатенштейн, Л. И. Васильева, ДАН, 95, 115 (1954). ¹³ А. И. Шатенштейн, Усп. хим., 24, 377 (1955).
- ¹⁴ А. И. Шатенштейн, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 699. ¹⁵ A. A. Morton, M. L. Brown et al., J. Am. Chem. Soc., 67, 2224 (1945). ¹⁶ A. A. Morton, M. L. Brown, E. Magat, J. Am. Chem. Soc., 69, 161 (1947). ¹⁷ A. A. Morton, H. C. Wohlers, J. Am. Chem. Soc., 69, 167 (1947). ¹⁸ A. A. Morton, M. E. T. Holden, J. Am. Chem. Soc., 69, 1675 (1947). ¹⁹ A. A. Morton, F. D. March et al., J. Am. Chem. Soc., 72, 3785 (1950).

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ и Е. Ф. КАРАНДАШЕВА

К ВОПРОСУ О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ ТРАНС-ВЛИЯНИЯ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 26 XI 1955)

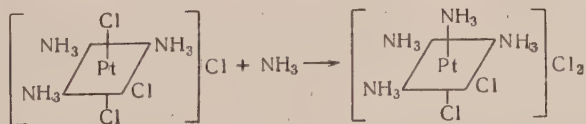
Исследование кинетики внутрисферных реакций замещения является одним из методов количественной характеристики транс-влияния аддендов комплексных соединений.

Ранее ⁽¹⁾ нами было показано, что изучение кинетики реакций замещения моноаминов двухвалентной платины пиридином дает возможность сравнивать количественно транс-активность некоторых внутрисферных заместителей. Было интересно проследить, в какой степени проявляется эффект транс-влияния на реакциях замещения соединений четырехвалентной платины. До сего времени кинетика реакций замещения на соединениях Pt(IV) никем не изучалась.

А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская и Г. А. Шагисултанова ⁽²⁾ проводили опыты по выяснению скорости изотопного обмена в производных Pt(IV) типа $K_2[PtX_6]$ и показали, что в производных Pt(IV) обмен идет с измеримой скоростью, а ряд комплексных соединений по скорости изотопного обмена в зависимости от природы координированных анионов остается тем же, что и в случае Pt(II). Однако реакции изотопного обмена и реакции замещения аддендов существенно отличаются друг от друга.

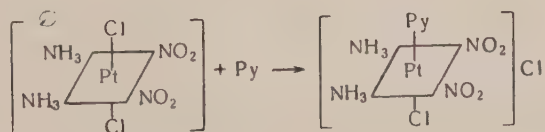
В настоящем исследовании в качестве объектов для исследования были выбраны триамины состава $[(NH_3)_3PtCl_2X]Cl$, $[EnPtNH_3NO_2ClX]Cl$ и соли типа Бломстранда $[(NH_3NO_2)_2PtClX]Cl$, где X — Cl, Br, NO_2 .

И. И. Черняев ⁽³⁾ показал, что при действии аммиака на триамин Клевье реакция идет по принципу транс-влияния, т. е. один из хлоров на координате Cl — Pt — Cl замещается на аммиак.



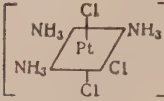
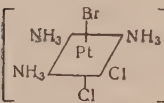
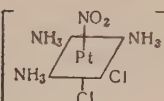
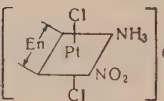
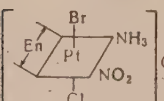
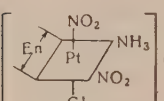
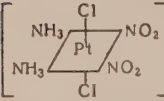
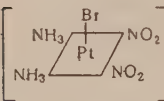
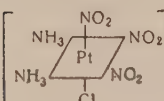
Можно было предположить, что при действии пиридина на триамин такого же строения будет замещаться только один хлор или бром на координатах Cl — Pt — Cl, Cl — Pt — Br. Анализ получаемых в результате действия пиридина на триамины Клевье тетраминов состава $[(NH_3)_3PtClPyCl]Cl$, $[(NH_3)_3PtClBrPy]Cl$ подтвердил предполагаемый ход реакции.

Л. М. Рубинштейн ⁽⁴⁾ изучал действие пиридина на соль Бромстранда $[(NH_3NO_2)_2PtCl_2]Cl$ и показал, что реакция протекает также согласно принципу транс-влияния.

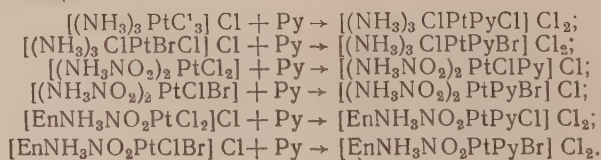


Аналогично протекает реакция и при действии пиридина на соль Блом-странда состава $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{PtClBr}]$ с реакционноспособной координатором $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Br}$. Реакции взаимодействия солей состава $[\text{EnPtNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ $[\text{EnPtNH}_3\text{NO}_2\text{BrCl}]\text{Cl}$ с пиридином проходят также только по одной координате.

Таблица 1

Реакции	25°	30°	35°	40°	E, кал.
	K · 10 ⁴ л/моль · сек				
 Cl + Py	1,88	3,42	6,05	10,56	21250
 Cl + Py	5,20	9,00	15,0	25,0	19300
 Cl + Py	0,66	1,20	2,18	3,85	21770
 Cl + Py	2,03	3,66	6,50	11,40	21260
 Cl + Py	4,39	7,56	12,8	20,9	19270
 Cl + Py	0,86	1,59	2,86	5,04	21780
 + Py	2,82	5,05	9,0	15,56	21100
 + Py	7,59	13,06	22,0	36,0	19200
 + Py	1,26	2,30	4,18	7,41	21870

Кинетика замещения соединений Pt(IV) пиридином нами изучалась в следующих реакциях:



Нами изучалась также кинетика реакций замещения пиридином соответствующих соединений с координатой $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$: $[(\text{NH}_3)_3\text{PtClNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$, $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{PtNO}_2\text{Cl}]$, $[\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{PtClNO}_2]\text{Cl}$. Конечные продукты взаимодействия этих соединений не выделялись; однако известно ⁽⁵⁾, что реакции замещения проходят только по одной координате $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$. Предположив, что исследуемые реакции относятся к реакциям второго порядка, вычисление констант скорости реакций производилось по формуле для реакции второго порядка. Расчет констант скорости подтвердил, что исследуемые реакции относятся к бимолекулярным реакциям.

В качестве метода определения концентраций реагирующих веществ был использован метод потенциометрического титрования пиридина, не вошедшего в реакцию.

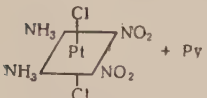
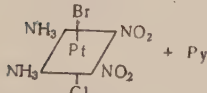
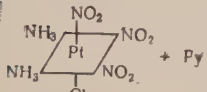
Реакции взаимодействия соединений четырехвалентной платины проводились при 4 температурах, что позволило вычислить энергию активации этих реакций.

В табл. 1 приводятся значения констант скорости и энергий активации для реакций взаимодействия триаминов четырехвалентной платины и солей типа Бломстранда. Реакции проводились при начальных концентрациях реагирующих веществ, равных 0,03 мол/л.

Несколько различающиеся значения констант скорости реакций соединений $[(\text{NH}_3)_3\text{ClPtCl}_2]\text{Cl}$, $[\text{EnPtNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{PtCl}_2]$ с реакционноспособной координатой $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$ объясняются тем, что в этих соединениях на других координатах расположены неодинаковые заместители.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что замена хлора на бром в исследуемых соединениях вызывает увеличение константы скорости в случае соединений $[(\text{NH}_3)_3\text{PtClBrCl}]\text{Cl}$ и $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{PtBrCl}]\text{Cl}$ почти в 3 раза, а для соединения $[\text{EnPtNH}_3\text{NO}_2\text{BrCl}]\text{Cl}$ в 2,3 раза. Почти такое же увеличение константы скорости при замене хлора на бром в моноаминах $\text{Pt}(\text{II})$ мы наблюдали при изучении кинетики реакций замещения соединений $\text{Pt}(\text{II})$.

Таблица 2

Реакции	25°	30°	35°	40°	E, кал
	K·10 ⁴ л/моль·сек				
 + Py	3,0	5,4	9,60	16,7	21180
 + Py	7,8	13,5	22,7	37,2	19250
 + Py	1,25	2,28	4,10	7,30	21750

Реакции замещения на координатах $\text{NO}_2 - \text{Pt} - \text{Cl}$ в соединениях $[(\text{NH}_3)_3\text{PtClNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$, $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{PtNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ и $[\text{EnPtNH}_3\text{NO}_2\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ идут крайне медленно. Значения констант скорости для этих соединений в 3 раза меньше значений констант скорости для соответствующих соединений с реакционноспособными координатами $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$.

Для выяснения влияния растворителя на величину значений константы скорости реакций замещения хлора пиридином в солях типа Бломстранда

$[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$, $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClBrPt}]$ и $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{ClNO}_2\text{Pt}]$ мы провели эти реакции в ацетоне. В табл. 2 приводятся вычисленные значения констант скорости и энергий активации.

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что значения констант скорости почти не изменяются при замене воды на ацетон.

Таблица 3

Реакции	20°	25°	30°	35°	E, кал
	K · 10 ⁴ л/моль·сек*				
$K \left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{Pt} \\ \text{Cl} \end{array} \right] + \text{Py}$	36,6	63,0	108,0	180,0	19030
$K \left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{Br} \end{array} \begin{array}{c} \text{Pt} \\ \text{Cl} \end{array} \right] + \text{Py}$	108,3	176,3	286,0	450,0	17000
$K \left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{Pt} \\ \text{Cl} \end{array} \right] + \text{Py}$	400,0	555,0	752,6	1002,0	10900

* Значения констант скорости K и энергий активации E , помещенные в предыдущей работе, были приведены по данным предварительных опытов. В настоящей работе приводятся более точные данные. В предыдущей работе в размерности константы скорости K вместо секунд следует читать минут.

Для сопоставления значений констант скорости реакций для соединений Pt (IV) со значениями констант скорости реакций для соединений Pt (II) приводится табл. 3.

Из сопоставления табл. 1 и 3 видно, что значения констант скорости реакций для соединений Pt (IV) намного меньше, чем для соединений Pt (II) с соответствующими координатами. Сравнение нельзя назвать абсолютным и точным, поскольку цис-заместители не во всех соединениях одинаковы.

Следует указать еще, что наименьшим значением константы скорости и наибольшим значением энергии активации характеризуются реакции замещения соединений Pt (IV) с координатами NO_2 — Pt — Cl, в то время как в случае моноаминов Pt (II) с той же координатой реакции замещения характеризуются наоборот, наибольшим значением константы скорости и наименьшим значением энергии активации.

На особое поведение NO_2 группы во внутренней сфере четырехвалентной платины указывали еще И. И. Черняев, Г. С. Муравейская, О. Н. Андрианова^(5, 6).

Из приведенных выше результатов можно заключить, что изучение кинетики реакций замещения как соединений Pt (II), так и соединений Pt (IV) дает возможность сравнивать количественно транс-активность некоторых внутрисферных заместителей. При этом оказывается, что тот же заместитель NO_2 в рядах Pt (II) и Pt (IV) ведет себя по-иному.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступило
6 IX 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Е. Звягинцев, Е. Ф. Карандашева, ДАН, 101, 93 (1955).
- ² А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская, Г. А. Шагисултанова, Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности, 1955, стр. 633. ³ И. И. Черняев, Изв. Инст. платины, в. 16, 14 (1939). ⁴ А. М. Рубинштейн, Изв. Инст. платины АН СССР, в. 13, 21 (1936). ⁵ И. И. Черняев, Г. С. Муравейская, Изв. Инст. платины АН СССР, в. 23, 68 (1949). ⁶ И. И. Черняев, О. Н. Андрианова, Изв. Инст. платины АН СССР, в. 23, 24 (1949).

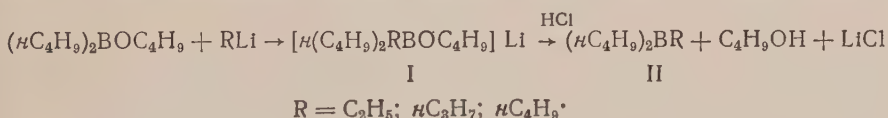
Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. А. ЩЕГОЛЕВА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. СИНТЕЗ ТРИАЛКИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА ИЗ ЭФИРА ДИБУТИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 23 XI 1955)

Триалкильные соединения бора получают действием диалкилцинка (¹⁻³) или реактивов Гриньяра (⁴⁻⁶) на эфиры борной кислоты или галогениды бора. Эти методы позволяют, естественно, получать только симметричные бортриалкилы. Из несимметричных соединений в литературе описывается получение ди-*n*-бутилметилбора действием иодистого метила на металлическое производное ди-*n*-бутилбора, образующееся при обработке ди-*n*-бутилборхлорида сплавом натрия с калием (⁷), причем физические константы вещества (температура кипения) не приводятся. Попытки получения несимметричных алкильных соединений бора действием литийалкилов на бромистый диметилбор не увенчались успехом из-за легко протекающей симметризации первоначально образующихся несимметричных боралкилов (⁸). Отмечается также неудачная попытка получения смешанных алкиларилборных соединений из эфира ди-*n*-бутилборной кислоты при действии на него фенолмагнийбромидом (⁹).

В данном сообщении описывается получение как симметричного, так и несимметричных ($R_2R'B$) бортриалкилов путем взаимодействия *n*-бутилового эфира ди-*n*-бутилборной кислоты и литийалкилов. Реакция протекает, очевидно, через стадию образования литиевых солей ди-*n*-бутилалкилбутоксисборениевых кислот (I), о чем можно судить на основании аналогии с превращениями эфира фенолборной кислоты и феноллития (⁹).



При действии хлористого водорода на растворы комплексных солей образуются соответствующие бортриалкилы (II), выделение которых в чистом виде сопряжено с некоторыми трудностями из-за присутствия в продуктах реакции эфира ди-*n*-бутилборной кислоты.

Три-*n*-бутилбор, мало отличающийся по температуре кипения от эфира ди-*n*-бутилборной кислоты, отделялся от него обработкой при нагревании с 10% водным раствором едкого натра. При этой обработке эфир омылялся в кислоту, остающуюся при последующем разбавлении в растворе, тогда как трибутилбор не претерпевал изменений.

Ди-*n*-бутилэтилбор и ди-*n*-бутилпропилбор очищались многократной фракционированной перегонкой с применением небольшого дефлегматора, наполненного стеклянной насадкой. Применение для целей очистки эффективных колонок, снабженных головками полной конденсации, не дало положительных результатов.

В условиях прецизионного фракционирования происходила симметризация несимметричных соединений и, например, ди-*n*-бутилпропилбор был таким путем нацело превращен в смесь три-*n*-пропилбора и три-*n*-бутилбора.

Экспериментальная часть

Все операции проводились в азотной атмосфере.

Три-*n*-бутилбор. Из 2,6 г лития, 27,4 г бромистого бутила и 180 мл эфира приготовлен бутиллитий. Эфирный раствор 27,8 г *n*-бутилового эфира ди-*n*-бутилборной кислоты (¹⁰) прибавлялся к охлаждаемому до -70° раствору бутиллития в течение 40 мин., смесь перемешивалась при этой температуре еще 3 часа и оставлялась на ночь. На следующий день в реакционную смесь пропускался до насыщения хлористый водород, галогенные соли лития отфильтровывались и эфир и бутиловый спирт отгонялись. Остаток вновь отфильтровывался и перегонялся в вакууме.

Фракция с т. кип. $114-119^{\circ}/25$ мм (22,3 г) встряхивалась в делительной воронке с 56 мл 10% раствора щелочи. После отделения органического слоя (35,6 г) от него отгонялись на водяной бане вода и бутиловый спирт. К остатку, однородной маслообразной массе, добавлялось 20 мл воды, причем смесь расслаивалась. Органический слой отделялся, высушивался при помощи бензола и перегонялся в вакууме. Получено 9,5 г трибутилбора (38% теории) с т. кип. $109-110^{\circ}/23$ мм.

Найдено %: В 5,94; 5,72
 $C_{12}H_{27}B$. Вычислено %: В 5,94

Литературные данные (⁶): т. кип. $90-91^{\circ}/9$ мм, $108-110^{\circ}/20$ мм.

***n*-Пропил-ди-*n*-бутилбор.** Из 4,65 г лития, 27,3 г *n*-хлористого пропила и 250 мл эфира приготовлен *n*-пропиллитий. К охлажденному до -70° раствору пропиллития прибавлялся в течение 2 час. эфирный раствор 50 г *n*-бутилового эфира ди-*n*-бутилборной кислоты, смесь перемешивалась при этой же температуре 2 часа и затем оставлялась на ночь.

Реакционная масса обрабатывалась аналогично описанному выше. Остаток подвергался фракционированной перегонке. Получены фракции: 1) $73-76^{\circ}/9$ мм—4,1 г; 2) $76-80^{\circ}/9$ мм—21,5 г; 3) $80-95^{\circ}/9$ мм—5,3 г; 4) $95-101^{\circ}/9$ мм—3,5 г.

Вторая фракция представляла собой *n*-пропил-ди-*n*-бутилбор (выход 50%), четвертая — бутиловый эфир ди-*n*-бутилборной кислоты. После дополнительной перегонки *n*-пропил-ди-*n*-бутилбор имел т. кип. $77-79^{\circ}/9$ мм, d_{20}^{20} 0,7484.

Найдено %: В 6,71; 6,66
 $C_{11}H_{25}B$. Вычислено %: В 6,43

Симметризация *n*-пропил-ди-*n*-бутилбора. 26 г *n*-пропил-ди-*n*-бутилбора с т. кип. $80-90^{\circ}/15$ мм перегонялись на колонке (число теоретических тарелок ~ 20) со стеклянной насадкой. Наружная температура обогрева $150-165^{\circ}$. Отогнались фракции: 1) $50,5-54^{\circ}/11$ мм—6 мл; 2) $54-95,5^{\circ}/11$ мм—7 мл. Первая фракция представляет собой три-*n*-пропилбор.

Найдено %: В 7,98
 $C_9H_{21}B$. Вычислено %: В 7,71

Литературные данные (⁴) т. кип. $62^{\circ}/20$ мм, 156° .

Остаток в кубе перегонялся с обычным дефлегматором. Получено 11 г три-*n*-бутилбора с т. кип. $96-98^{\circ}/12$ мм.

Найдено %: В 6,02; 6,04
 $C_{12}H_{27}B$. Вычислено %: В 5,94

Этил-ди-*n*-бутилбор. Этиллитий получен из 4,45 г лития, 36 г бромистого этила и 250 мл эфира. К охлажденному до -25° раствору этиллития прибавлялся в течение 2,5 час. эфирный раствор 44,8 г *n*-бутилового эфира ди-*n*-бутилборной кислоты, при этом температуру постепенно понижали до -70° . Смесь перемешивалась при этой температуре еще 2 часа.

затем оставлялась на ночь. Реакционная масса обрабатывалась аналогично описанному выше. При фракционированной перегонке получены фракции: 1) до 67°/9 мм—1,1 г; 2) 67—69°/9 мм—9,0 г; 3) 69—80°/9 мм—4,4 г; 4) 80—84°/9 мм—2,3 г; 5) 94—100°/9 мм—5,3 г.

Вторая фракция представляет собой этил-ди-*n*-бутилбор, выход 26%;
²⁰₄ 0,7496.

Найдено %: В 7,06; 7,21
Вычислено %: В 7,02

Анализ борорганических соединений. К навеске анализируемого вещества (0,1—0,2 г) прибавляют 1 мл 5 *n* раствора едкого натра и 5 мл 30% раствора перекиси водорода. Происходит сильное разложение смеси (до кипения). После того как бурное выделение газа прекращается, добавляют еще 2 мл 5 *n* раствора щелочи и 3 мл 30% раствора перекиси водорода. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 10 мин., затем прибавляют 20 мл 1 *n* соляной кислоты и кипятят еще 20 мин.

После охлаждения избыточную соляную кислоту нейтрализуют 1 *n* целочью (индикатор метилоранж), добавляют маннит и титруют 0,1 *n* едким натром, применяя в качестве индикатора фенолфталеин.

Этот способ анализа борорганических соединений значительно проще методики, предложенной в работе (11).

Поступило
18 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Frankland, D. Duppa, Ann. Chem., 115, 319 (1860). ² E. Frankland, Ann. Chem., 124, 129 (1862). ³ A. Stock, F. Zeidler, Ber., 54, 531 (1921).
⁴ E. Krause, R. Nitsche, Ber., 54, 2784 (1921). ⁵ E. Krause, P. Nobbe, Ber., 64, 2112 (1931). ⁶ J. Johnson, H. Snyder, M. Van Campen, J. Am. Chem. Soc., 60, 115 (1938). ⁷ R. Auten, C. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 74, 3398 (1952). ⁸ F. Parsons, D. Ritter, J. Am. Chem. Soc., 76, 1710 (1954).
⁹ Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, ДАН, 98, 791 (1954). ¹⁰ Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1124 (1955).
¹¹ H. Snyder, J. Kuck, J. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 60, 110 (1938).

Е. П. МИХЕЕВ

ФОТОХЛОРИРОВАНИЕ ДИЭТИЛДИХЛОРСИЛАНА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 6 XII 1955)

Впервые хлорирование диэтилдихлорсилана было осуществлено посредством хлористого сульфурила в присутствии перекиси бензоила при нагревании смеси на водяной бане в течение нескольких часов (^{1,2}). А. Д. Петров и сотр. хлорировали диэтилдихлорсилан в парообразном состоянии газообразным хлором при освещении ультрафиолетовым светом (³). Хлорирование производилось в приборе, позволяющем значительную часть образующихся монохлорпроизводных выводить из сферы хлорирования. Длительность процесса в этом случае достигала 51,5 час.

Нами осуществлено хлорирование диэтилдихлорсилана в жидком состоянии газообразным хлором при освещении лампой накаливания мощностью в 150 вт. При фотохлорировании диэтилдихлорсилана вначале наблюдается индукционный период, длящийся в применявшихся нами условиях около получаса*. Скорость хлорирования, в начале практически равная нулю, в течение индукционного периода постепенно нарастает и становится весьма значительной по окончании его. Например, при подаче хлора со скоростью близкой к 0,33 г-мол. в час на 1 г-мол. хлорируемого соединения и при температуре 15° хлор тотчас нацело вступал в реакцию, не накапливаясь в жидкости.

Следует отметить, что после завершения индукционного периода, в случае непродолжительного перерыва в подаче хлора, при возобновлении хлорирования индукционный период отсутствует. Наоборот, после длительного перерыва, при возобновлении подачи хлора вновь наступает индукционный период, длящийся тем больше (в известных пределах), чем больше был перерыв.

Причиной наличия индукционного периода является присутствие в алкилхлорсиланах растворенного кислорода, который, соединяясь с образующимися свободными радикалами, препятствует развитию цепного процесса хлорирования до тех пор, пока он не будет нацело связан. Резкое тормозящее действие кислорода нами наблюдалось при пропускании одновременно с хлором слабого тока воздуха в хлорируемый диэтилдихлорсилан после завершения индукционного периода: бесцветная жидкость через несколько секунд после начала пропускания воздуха приобретала интенсивную окраску хлора, которая исчезала лишь через несколько минут после прекращения подачи воздуха.

Хлорирование заканчивалось нами по достижении привесов, соответствующих подаче 1; 0,875 и 0,75 г-мол. хлора на 1 г-мол. диэтилдихлорсилана. Из смесей после хлорирования, наряду с ранее описанными α - и β -хлорэтилэтилдихлорсиланами, нами выделен и охарактеризован дихлордиэтилдихлорсилан, повидимому, являющийся α, β' -дихлордиэтилдихлорсиланом.

* Индукционный период примерно такой же длительности наблюдался нами также и при фотохлорировании других алкилхлорсиланов в аналогичных условиях.

Результаты хлорирования приводятся в табл. 1 (мол. доли, в процентах). В двух последних столбцах таблицы для сопоставления приведены пересчитанные нами результаты ранее упомянутых работ^(3, 2).

Таблица 1

Вещества	1 г-мол. Cl ₂	0,875 г-мол. Cl ₂	0,75 г-мол. Cl ₂	(³)	(²)
(C ₂ H ₅) ₂ SiCl ₂	26	32	40	28	44
$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CHCl} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array} \text{SiCl}_2$	22	24	20	26	11
$\begin{array}{l} \text{ClCH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array} \text{SiCl}_2$	31	28	27	29	18
Ди- и полихлориды и потери	21	18	13	19	27

Сопоставление результатов свидетельствует о неоспоримом преимуществе использования хлора по сравнению с применением хлористого сульфур-ила. Сравнивая энергетические затраты и скорости хлорирования, следует признать хлорирование диэтилдихлорсилана в жидком состоянии не менее выгодным, чем хлорирование в парообразном состоянии, к тому же в первом случае аппаратное оформление и осуществление жидкофазного процесса несравненно проще.

Описание опытов. Хлорирование производилось в трехгорлой колбе емкостью 800 мл, погруженной в бунзенский стакан емкостью 2 л снабженной 9-шариковым обратным холодильником, трубкой для подачи хлора и термометром. Шарик термометра помещался вблизи выходного отверстия трубки, подводящей хлор. Для защиты от влаги воздуха верхний конец обратного холодильника соединялся с колонкой, наполненной хлористым кальцием. Колба лампы накаливания помещалась на расстоянии 1—2 мм от стенок бунзеновского стакана.

700 г диэтилдихлорсилана с n_D^{20} 1,4320 и d_4^{20} 1,0535 помещались в колбу, затем при освещении и комнатной температуре начиналось пропускание хлора в диэтилдихлорсилан со скоростью около 1,5 г/мин. Жидкость в колбе тотчас приобретала окраску хлора. Через 5 мин. подача хлора прерывалась и реакционная смесь при освещении выдерживалась в течение 20—30 мин. В конце выдержки температура начинала повышаться, жидкость при этом постепенно обесцвечивалась с выделением пузырьков хлористого водорода. Увеличение температуры выше 30° предотвращалось периодическим охлаждением колбы водой. После полного обесцвечивания жидкости бунзеновский стакан пускалась проточная вода и возобновлялось пропускание хлора в диэтилдихлорсилан со скоростью 1,5 г/мин, которая поддерживалась такой до достижения заданного привеса. Охлаждение проточной водой с температурой 3—4° обеспечивало поддержание в колбе температуры 5—18°. По окончании хлорирования жидкость для удаления растворенного хлористого водорода продувалась в течение 15 мин. сухим воздухом.

Разделение смесей производилось при атмосферном давлении на колонке с эффективностью в 30 теоретических тарелок. Упомянутое в литературе (³) полное разложение β-хлорэтилэтилдихлорсилана нами наблюдалось только в случае использования в колонке насадки из нержавеющей стали, подвергшейся коррозии (покрывшейся хлоридами металлов). На чистой

нержавеющей стали, а также на фарфоровой насадке β -хлорэтилэтилдихлорсилан при температуре кипения (182°) разлагается довольно медленно.

Состав промежуточных фракций вычислялся по плотностям. Индивидуальные вещества подвергались повторной перегонке на колонке; в результате чего они получались в достаточно чистом состоянии.

α -Хлорэтилэтилдихлорсилан, т. кип. 163° , n_D^{20} 1,4573, d_4^{20} 1,1985, MR_D найдено 43,55, вычислено 43,64.

Найдено %: гидр. Cl 37,02
Вычислено %: гидр. Cl 37,01

β -Хлорэтилэтилдихлорсилан, т. кип. 182° , n_D^{20} 1,4650, d_4^{20} 1,2166, MR_D найдено 43,52, вычислено 43,64.

Найдено %: гидр. Cl 55,17
Вычислено %: гидр. Cl 55,53

При нагревании с безводным хлористым алюминием β -хлорэтилэтилдихлорсилан быстро разлагается на этилтрихлорсилан и этилен.

Дихлордиэтилдихлорсилан. Остатки нескольких опытов после выделения монохлорэтилэтилдихлорсиланов подвергались перегонке на пленочной колонке с эффективностью 10 теоретических тарелок. Преобладающей в остатках оказалась фракция с т. кип. 212° , n_D^{20} 1,4865 и d_4^{20} 1,3412, представляющая собой бесцветную жидкость. При гидролизе этой фракции 0,5 н раствором едкого натра выделяется наряду с прочими веществами этилен. MR_D найдено 48,42, вычислено 48,48.

Найдено %: гидр. Cl 47,27
Для 3 атомов Cl в $C_4H_8Cl_4Si$ вычислено %: гидр. Cl 47,07

В соответствии с представлением о β -расщеплении хлоралкилхлорсиланов отщепление 3 атомов хлора и этилена при гидролизе разбавленной щелочью может быть характерным только для одного из шести возможных изомерных дихлордиэтилдихлорсиланов: для α , β' -дихлордиэтилдихлорсилана.

Выражаю благодарность А. М. Нешумовой, выполнившей определения гидролизующего хлора.

Поступило
5 IX 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

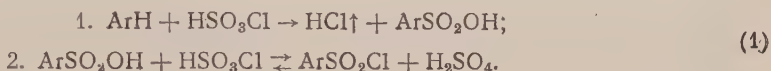
- ¹ D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 67, 1813 (1945). ² L. H. Sommer, D. L. Bailey, et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 1613 (1954). ³ А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и др., ДАН, 100, № 6, 1107 (1955).

В. А. ПАЛЬМ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ХЛОРИРОВАНИЯ
АРИЛСУЛЬФОКИСЛОТ ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ.
ХЛОРИРОВАНИЕ *n*-ФЕНИЛУРЕТИЛАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 22 X 1955)

Можно считать установленным, что хлорсульфирование ароматических соединений происходит в две стадии (^{1-5,7}). Из них первая практически необратима, вторая же является равновесной:



Обратимость второй стадии, заключающейся в хлорировании арилсульфокислоты хлорсульфоновой кислотой, доказана в работах А. А. Спрыскова и Ю. Л. Кузьминой (^{3,4}).

Б. Ю. Ясницким предпринята попытка изучить зависимость реакционной способности замещенных бензолов при хлорсульфировании от их строения. Однако, оперируя константами скорости, вычисленными, исходя из предположения о простой бимолекулярности процесса, он не мог дать действительного решения этой проблемы. Количественное изучение зависимости реакционной способности от строения может быть, на наш взгляд, начато лишь после детального изучения механизма данного типа реакции. Только такой, хотя кропотливый и трудоемкий, путь исследования способен дать достоверные сведения для решения этой проблемы.

Нами была изучена реакция хлорирования *n*-фенилуретилансульфокислоты в смесях H_2SO_4 и HSO_3Cl различного состава. Использовались те же смеси, что и при изучении функции кислотности системы H_2SO_4 — HSO_3Cl (⁸). Контроль за ходом реакции осуществлялся спектрофотометрически при помощи прибора СФ-4. Реакционная и компенсационная кюветы термостатировались в пределах $\pm 0,1^\circ$. Исследовались как прямая, так и обратная реакции при исходной концентрации *n*-фенилуретилансульфокислоты или, соответственно, сульфохлорида) порядка 0,01—0,02 мол/л. Спектрофотометрирование производилось на длине волны λ 295 мμ.

Полученные кинетические кривые подчинялись мономолекулярному закону; это указывало на псевдомономолекулярность реакции, что и следовало ожидать (см. рис. 1 и 2). На рис. 1 наглядно изображено достижение равновесия с двух сторон.

На данном объекте подтверждается наблюдение А. А. Спрыскова и Ю. А. Кузьминой (^{3,4}), что константа равновесия между сульфокислотой

* Существование истинного равновесия Б. Ю. Ясницким отрицается (^{6,7}). На наш взгляд это заключение несколько преждевременно.

и ее хлорангидридом в сколько-нибудь заметной степени не зависит от температуры. Константа равновесия k , определенная в интервале температур от 20 до 70° при варьировании концентрации HSO_3Cl от 4,1 до 24,8 мол. %, колебалась в пределах 3,42—3,83. Среднее значение

$$k = \frac{[\text{сульфохлорид}][\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{сульфокислота}][\text{HSO}_3\text{Cl}]} = 3,65.$$

Результаты исследования кинетики обрабатывались следующим образом. Наблюдаемая на опыте псевдомолекулярная константа скорости k на самом деле является сложной величиной:

$$k = k_1[\text{HSO}_3\text{Cl}] + k_2[\text{H}_2\text{SO}_4], \quad (2)$$

где k_1 и k_2 — бимолекулярные константы скорости прямой и обратной реакции, соответственно. k_1 и k_2 связаны между собой соотношением

$$\frac{k_1}{k_2} = K = 3,5. \quad (3)$$

Заметим, что значения k , определенные в одной и той же среде для прямой и обратной реакций, совпадали удовлетворительно.

После экспериментального определения k возможно вычислить k_1 и k_2 в каждом отдельном случае, пользуясь соотношениями (2) и (3). В табл. 1

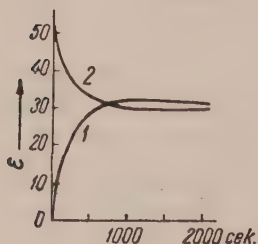


Рис. 1. 1 — кинетическая кривая изменения коэффициента поглощения при длине волны 295 мμ для реакции хлорирования *n*-фенилуретилансульфокислоты; 2 — то же для обратной реакции. Конц. HSO_3Cl 24,8 мол. %; температура 41,0°

приведены полученные таким образом значения k_1 в средах с различным содержанием HSO_3Cl . Значения функции кислотности были определены нами спектрофотометрически при помощи индикаторов *n*-нитрохлорбензол и 2,4-динитротолуол⁽⁸⁾. Значения k_1 в смесях с содержанием HSO_3Cl 95,0 и 97,5 мол. % являются грубо ориентировочными, так как приходилось измерять скорость реакции с полупериодом превращения от 2,5 до 7 сек., что при использованной методике неизбежно приводит к большому значению относительной ошибки.

Указанные значения $\log k_1$ были отложены на графике относительно $1/T$. На полученных согласно закону Аррениуса прямых засекались значения $\log k_1$ при 3,0; 8,0; 20,0 и 35,0°. Если эти данные отложить на графике относительно соответствующих значений H_0 , то получаются прямые (см. рис. 3), тангенсы угла наклона которых равны: при 3,0° $n = 2,25$; при 8,0° $n = 2,25$; при 20,0° $n = 2,15$; при 35,0° $n = 2,0$.

Скорости реакции в 100% H_2SO_4 и 97,5% HSO_3Cl отличаются на 3—4 порядка. Поскольку во всем этом интервале имеет место прямолинейная зависимость $\log k_1$ от H_0 , то нет сомнения, что мы имеем дело с кислотным катализом. Судя по значению n , близкому к 2, к *n*-фенилуретилансульфокислоте должны присоединиться 2 протона. Учтем еще, что, благодаря наличию аминогруппы, *n*-фенилуретилансульфокислота является не менее сильным основанием, чем 2,4,6-тринитроанилин. Исходя из этого, справедливо допущение, что в рассматриваемом интервале H_0 мы имеем дело с сульфокислотой, уже полностью присоединившей один протон. Тогда наблюдаемая зависимость $\log k_1$ от H_0 обуславливается присоединением 2-го и 3-го протонов.

Таблица 1

Конц. HSO ₃ Cl в мол. %	H ₀	Т-ра в °C	k ₁ ·10 ⁴	log k ₁	Конц. HSO ₃ Cl в мол. %	H ₀	Т-ра в °C	k ₁ ·10 ⁴	log k ₁
0,0	—10,89	40,0	5,1	4,30*	37,9	—11,61	14,7	12,2	3,92*
		50,1	15,0	3,82*			14,7	16,2	3,79
		57,8	32,3	3,49*			20,1	27,0	3,57
4,1	—10,98	51,0	21,8	3,66			30,3	52,9	3,28
		51,0	20,3	3,69*	54,6	—11,78	11,9	34,7	3,46
		60,1	45,0	3,35			20,0	48,2	3,32
		60,1	46,0	3,34*			20,0	51,8	3,29*
		69,5	107	3,97			27,5	124	2,91
11,1	—11,25	41,0	26,4	3,58*	69,8	—12,06	13,6	123	2,91
		41,0	22,2	3,65			20,0	230	2,64
		50,1	40,7	3,39*			26,5	308	2,51
		50,1	40,7	3,39					
		58,0	102	2,99*	81,0	—12,21	3,0	162	2,79
		58,0	86,0	3,07			7,8	306	2,51
24,8	—11,48	22,5	15,5	3,81			12,7	433	2,36
		30,5	26,0	3,59	88,2	—12,37	2,7	222	2,65
		30,5	27,2	3,57*			8,4	490	2,31
		41,0	51,0	3,29	95,0	—12,43	2,6	670	2,2
		41,0	53,0	3,28*			7,7	1170	1,90
					97,5	—12,56	2,6	950	2,00
							8,1	1900	1,70

* Звездочкой отмечены данные, полученные при излучении обратной реакции преобразования сульфохлорида в сульфокислоту.

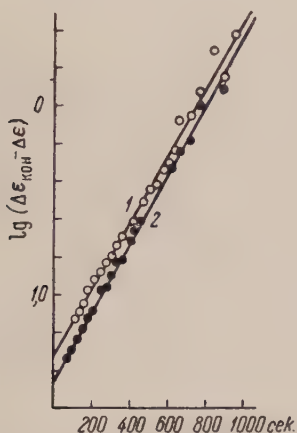


Рис. 2. Кинетические кривые, приведенные на рис. 1, в координатах $\lg(\Delta\epsilon_{\text{кон}} - \Delta\epsilon)$ — время

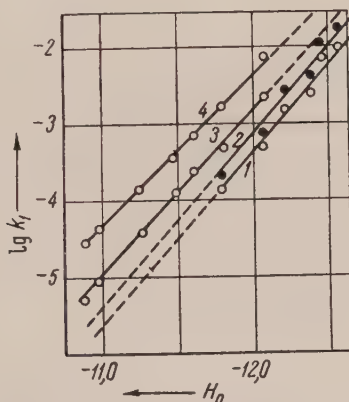
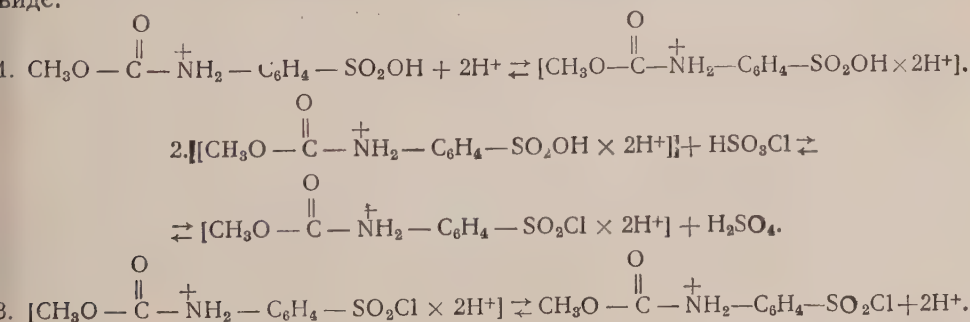


Рис. 3. Зависимость $\lg k_1$ от H_0 .
1 — при 3,0°; 2 — при 8,0°; 3 — при 20,0°; 4 — при 35,0°

Схема исследуемой реакции может быть теперь записана в следующем виде:



Равновесия 1 и 3 устанавливаются мгновенно. Скорость реакции определяется медленной стадией 2.

Наблюдаемая константа скорости k_1 может быть записана в следующем виде:

$$k_1 = \frac{k_1^0}{K_a^n} \gamma h_0^n, \quad (5)$$

где $h_0 = 10 - H_0$; K_a^n — константа диссоциации в воде комплекса *n*-фенилуретилансульфокислоты с протонами при отщеплении 2 наиболее трудно присоединяющихся протонов; k_1^0 — истинная константа скорости для стадии 2 на схеме (4); n — показатель степени зависимости k_1 от кислотности среды h_0 , равный числу протонов, присоединяющихся к сульфокислоте в стадии 1 на схеме (4); γ — поправочный множитель к h_0^n , зависящий от типов зарядности ионов сульфокислоты, участвующих в равновесии 1 на схеме (4).

Зависимость k_1 от строения сульфокислоты определяется константами k_1^0 и K_a^n . Описанная методика не позволяет, к сожалению, вычислить этих констант в отдельности. γ может быть вычислена на основе электростатической теории активностей ионов. Принимая за стандарт среду с бесконечной большой диэлектрической постоянной, получим:

$$\gamma = -6 \frac{e^2}{2kT\epsilon\Delta} \quad (6)$$

Диэлектрическая постоянная для смесей H_2SO_4 с HSO_3Cl неизвестна. Приближенно она может быть принята равной 90. Ионный радиус можно оценить $r = 3\text{Å}$. Тогда

$$\gamma = e^{-3700/RT}$$

Зная γ , можно вычислить отношение k_1^0/K_a^n . Для *n*-фенилуретилансульфокислоты при $35,0^\circ$ $k_1^0/K_a^n = 1,5 \cdot 10^{-24}$. Вычисления при других температурах лишены смысла, поскольку неизвестна температурная зависимость H_0 . Последняя может быть найдена на основе сопоставления результатов изучения зависимости кинетики хлорирования от кислотности среды для нескольких сульфокислот.

Искренне благодарю Н. М. Чиркова за ряд существенных советов и указаний в ходе выполнения данной работы.

Тартуский
государственный университет

Поступило
19 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. С. Солодарь, З. Н. Шевченко, ЖПХ, 22, 508 (1949). ² Л. С. Солодарь, З. Н. Шевченко, ЖПХ, 22, 874 (1949). ³ А. А. Спрысков, Ю. Л. Кузьмина, ЖОХ, 21, 714 (1951). ⁴ А. А. Спрысков, Ю. Л. Кузьмина, ЖОХ, 21, 1887 (1951). ⁵ Б. Ю. Ясницкий, ЖОХ, 23, 107 (1953). ⁶ Б. Ю. Ясницкий, ЖОХ, 23, 1953 (1953). ⁷ Б. Ю. Ясницкий, Исследование механизма взаимодействия хлорсульфоновой кислоты с некоторыми ароматическими соединениями, Автореферат, Харьков, 1953. ⁸ В. А. Пальм, ДАН, 108, № 2 (1956).

Член-корреспондент АН СССР Викт. И. СПИЦЫН и В. Г. ФИНИКОВ

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ГАЗООБРАЗНЫМ КИСЛОРОДОМ И СУЛЬФАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

До настоящего времени опубликовано мало работ, посвященных изучению изотопного обмена между газообразным кислородом и твердыми окислами или солями кислородсодержащих кислот. Аллен и Лендер (1) исследовали обмен кислорода, обогащенного изотопом O^{18} , с окислами меди, кобальта и никеля. В случае Co_3O_4 степень обмена стремится к предельной величине, зависящей от температуры (около 36% при 700° и около 67% при 800°). Хаутон и Винтер (2) изучили изотопный обмен газообразного кислорода с $\gamma-Al_2O_3$, ThO_2 , TiO_2 и ZnO . Установлено наличие двух стадий, отличающихся скоростями реакций. Изучая при помощи O^{18} механизм каталитического окисления CO кислородом в присутствии MnO_2 , С. М. Карпачева и А. М. Розен (3) обнаружили изотопный обмен между кислородом указанных газов и катализатора. Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровский (4) объяснили это явление наличием следов воды в примененном катализаторе. Л. Я. Марголис и Е. Г. Плышевская (5) показали, что влияние влаги на скорость обмена кислорода между V_2O_4 и O_2 невелико. Л. А. Касаткина (6) изучила кинетику изотопного обмена кислорода и водяного пара с α - и β - MnO_2 и V_2O_5 , определила энергию активации указанных процессов и установила влияние на скорость изотопного обмена таких добавок, как K_2SO_4 и KOH . При температуре 500° обмен кислорода между O_2 и K_2SO_4 ею не был обнаружен. А. В. Трофимов (7) изучил при высокой температуре (300 — 920°) кинетику обмена между газообразным кислородом и карбонатами бария, кальция и натрия. Во всех случаях изотопный обмен имел место, но затрагивал кристаллы изучаемых соединений на ограниченную глубину.

Наше исследование имело своей задачей изучение изотопного обмена между газообразным кислородом и сульфатами щелочных элементов при высокой температуре с целью сравнения прочности связи кислорода в указанных солях.

Для выполнения работы была сконструирована установка, схема которой приводится на рис. 1. Вода, содержавшая около 1,3 ат. % O^{18} , слегка подкислялась при помощи H_2SO_4 и подвергалась электролизу. Получавшийся кислород освобождался от следов водорода в трубке с катализатором и осушался в ловушках, охлаждаемых смесью сухого льда и ацетона. Скорость движения газа через установку регулировалась автоматически. Подвижной контакт реометра устанавливался на определенной высоте; при понижении уровня ртути, использовавшейся в качестве реометрической жидкости, включался электролизер и происходило пополнение запаса кислорода в емкостном цилиндре. Электролиз автоматически прекращался после поднятия на необходимую высоту уровня ртути в трубке реометра. Установка работала при давлении на 4—5 мм рт. ст. выше атмосферного.

Реакция обмена осуществлялась в кварцевой трубке, обогреваемой электрической печью. Исследуемые соли помещались в платиновой лодочке внутри трубки. Для уменьшения объема реакционного пространства в трубку вставлялись кварцевые вкладыши. Температура регулировалась при помощи термопары и терморегулятора. Измерение ее производилось посредством потенциометра. Образцы кислорода через определенные про-

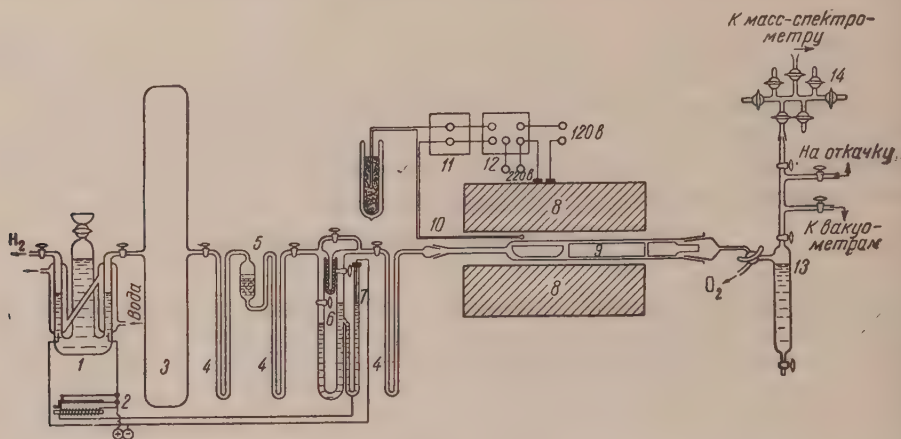


Рис. 1. Схема установки для изучения изотопного обмена между газообразным кислородом и твердыми солями. 1 — электролизер, 2 — реле, 3 — емкостный цилиндр, 4 — ловушки, 5 — трубка с катализатором, 6 — реометр, 7 — подвижной контакт, 8 — электрическая печь, 9 — кварцевая трубка с платиновой лодочкой, 10 — термопара, 11 — потенциометр ПП, 12 — терморегулятор ЭРМ-47, 13 — цилиндр для отбора образцов, 14 — приемник образцов газа

межутки времени отбирались в эвакуированные приемники и анализировались при помощи серийного масс-спектрометра типа МС-1. Содержание O^{18} в газе определялось из отношения величин пиков масс 32 и 34 (O_2^{16} и O_2^{18}). По данным анализов составлялись графики зависимости изотопного состава проходящего газа от времени. Это позволяло определять количество O^{18} , перешедшего в твердую фазу, а следовательно, и степень обмена. Предварительно было установлено, что до температуры 830° можно пренебрегать изменением изотопного состава проходящего кислорода за счет обмена с кварцевой трубкой.

Таблица 1

Изотопный обмен между газообразным кислородом и сульфатами щелочных элементов (время обмена 7 час.)

Соединение	Li_2SO_4			Na_2SO_4			K_2SO_4			Rb_2SO_4			Cs_2SO_4		
Т-ра опытов в $^\circ C$	680	729	775	763	790	818	766	794	821	686	725	752	680	742	787
Обмен в %	1,75	5,74	11,25	0,88	1,46	1,19	0,40	0,73	0,81	1,10	1,60	3,11	0,59	1,32	1,26

Для обмена использовались химически чистые препараты сульфатов лития, натрия и калия, прокаленные при температуре 500° . Сульфаты рубидия и цезия были приготовлены из соответствующих нитратов выпариванием с небольшим избытком концентрированной H_2SO_4 и последующим прокаливанием до постоянного веса при температуре $700-800^\circ$. Произведенный анализ на содержание SO_4^{2-} показал достаточную чистоту использованных солей. Величины навесок изучаемых соединений колебались в пределах 1,1—6,3 г. Максимальная температура опытов для каждого сульфата была различной и зависела от летучести препарата при тренировке его в глубоком вакууме перед проведением обмена. Убыль веса после тренировки не превышала 0,1% от исходной величины. В табл. 1 приведены

результаты опытов, длившихся по 7 час. За это время через реакционное пространство проходило 500—600 мл кислорода (при комнатной температуре и атмосферном давлении). Уменьшение содержания O^{18} составляло от 0,002 до 0,101 ат. %, в то время как методика анализа позволяла определять изменения, составляющие $\pm 0,001$ ат. % O^{18} . Средняя точность определения степени обмена в описываемых опытах достигала $\pm 5\%$ и уменьшалась до $\pm 10\%$, когда обмен составлял менее 0,7%.

Удельная поверхность сульфата лития была определена методом нестационарного газового потока (⁸), и составила $4,3 \text{ м}^2/\text{г}$. Для сульфатов натрия и калия тем же путем были найдены, соответственно, величины 1,3 и $1,6 \text{ м}^2/\text{г}$. Сравнение величин кристаллов под микроскопом дает основание считать, что удельная поверхность наших образцов сульфатов рубидия и цезия значительно отличалась от удельной поверхности сульфатов натрия и калия. Поэтому для четырех указанных солей можно принять удельную поверхность равной в среднем $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

В связи с тем, что рассчитанное количество атомов кислорода, находящихся на поверхности кристаллов примененных сульфатов, в 10—100 раз меньше числа атомов, подвергшихся обмену, можно утверждать, что обмен происходит не только на поверхности, но затрагивает и внутренние области кристаллов, т. е. сопровождается диффузией O^{18} вглубь кристаллической решетки.

Если взять из табл. 1 экспериментальные данные о степени обмена в температурном интервале $742\text{—}772^\circ$ и отнести эти величины к 1 м^2 поверхности соли, то получаются следующие числа, характеризующие относительную способность изученных сульфатов к обмену с газообразным кислородом: Li_2SO_4 2,7; Na_2SO_4 0,6; K_2SO_4 0,3; Rb_2SO_4 0,1; Cs_2SO_4 0,9. Наименьшую способность к изотопному обмену с кислородом проявляет сульфат калия. Величина обмена возрастает при переходе от него к сульфатам натрия и лития, а также при переходе к сульфатам рубидия и цезия.

Обнаруженные аномалии зависимости степени обмена от температуры для Na_2SO_4 , K_2SO_4 и Cs_2SO_4 (табл. 1) могут быть связаны с явлениями полиморфных превращений, сопровождаемых спеканием и, как следствие, уменьшением удельной поверхности препаратов. Эти вопросы требуют дополнительного исследования.

Нами была сделана попытка приближенного расчета энергии активации изучавшегося процесса изотопного обмена. В случае трех указанных солей расчет производился на основании данных для двух нижних температур опытов. Получены следующие величины (в ккал/моль): Li_2SO_4 39; Na_2SO_4 54; K_2SO_4 57; Rb_2SO_4 40; Cs_2SO_4 24.

Наименьшая скорость обмена сульфата калия с кислородом по сравнению с другими изученными сульфатами может быть связана с относительно наибольшей прочностью этого соединения. Аналогичная зависимость ранее отмечалась при исследовании химической активности и термической стойкости сульфатов щелочных элементов (^{9,10}). По результатам нашей работы и литературным данным построены кривые рис. 2. Многие физические и химические свойства нормальных сульфатов обнаруживают указанную выше

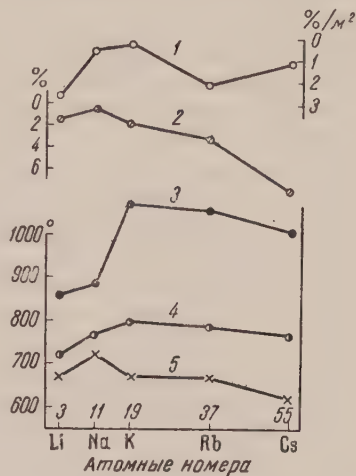


Рис. 2. Сопоставление некоторых физических и химических свойств сульфатов щелочных элементов. 1 — степень изотопного обмена с газообразным кислородом за 7 час. при температуре $742\text{—}772^\circ$, отнесенная к 1 м^2 поверхности соли; 2 — убыль веса за 2 часа прокалывания при 1200° ; 3 — температуры плавления; 4 — температуры, при которых начинается восстановление сульфатов аммиаком; 5 — температуры, при которых начинается восстановление сульфатов водородом

закономерность. Экстремальная величина изученных свойств характерна для средних членов ряда — сульфатов калия или натрия.

Прямой анализ изотопного состава кислорода сульфатов после опытов обмена нами не проводился вследствие трудности перевода их в пригодные для этой цели соединения. Мы проделали соответствующие опыты, изучив изотопный обмен кислорода с Na_2MoO_4 и Na_2CO_3 . Содержание O^{18} в твердой фазе было определено на основании данных по изменению состава газовой фазы, а также путем анализа кислорода воды после проведения обмена между нею и указанными солями. Разница между цифрами, полученными двумя независимыми способами, была меньше 2%, что может рассматриваться как доказательство надежности применявшегося метода расчета. За 7 час. степень обмена составила в случае Na_2CO_3 при 753° 47,3%, а в случае Na_2MoO_4 при 574° 18,0%, что свидетельствует о большей подвижности кислорода в указанных соединениях по сравнению с изученными сульфатами.

Результаты данного исследования находятся в полном соответствии с высказанными ранее одним из нас ⁽¹¹⁾ представлениями о взаимном влиянии атомов в щелочных солях кислородсодержащих кислот. Малая прочность сульфата лития и отчасти сульфата натрия может быть объяснена развитием явления контраполяризации в анионе SO_4^{2-} , вследствие заметного поляризующего действия ионов с относительно малым радиусом — Li^+ и Na^+ . «Селективное» поляризующее действие кислорода из аниона SO_4^{2-} по отношению к объемистым катионам Rb^+ и Cs^+ приводит к понижению прочности в смысле распада на окислы сульфатов рубидия и цезия. По указанным причинам самым прочным соединением этого ряда является сульфат калия. При переходе к молибдатам больший объем центрального атома в ионе MoO_4^{2-} , построенном аналогично SO_4^{2-} , имеет следствием уменьшение «монолитности» аниона и ослабление прочности связи кислорода в нем. Подобное же уменьшение «монолитности» в ионе CO_3^{2-} происходит за счет понижения валентности центрального атома. По указанным причинам карбонат и молибдат натрия легче подвергаются термической диссоциации, нежели сульфат натрия.

На основании изложенных результатов можно высказать предположение, что изотопный обмен солей кислородсодержащих кислот с газообразным кислородом при высокой температуре происходит тем быстрее, чем меньше химическая прочность соответствующих соединений.

Авторы приносят благодарность В. В. Филипповскому за помощь в определении удельных поверхностей исследованных сульфатов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
15 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. A. Allen, J. Lander, *Nature*, **164**, 142 (1949). ² G. Houghton, E. R. S. Winter, *Nature*, **164**, 1130 (1949); E. R. S. Winter, *J. Chem. Soc.*, 1170 (1950); 3342 (1954). ³ С. М. Карпачева, А. М. Розен, *ДАН*, **68**, 1057 (1949). А. М. Розен, С. М. Карпачева, *ДАН*, **88**, 507 (1953). ⁴ Ф. М. Вайнштейн, Г. Я. Туровский, *ДАН*, **72**, 297 (1950); Г. Я. Туровский, Ф. М. Вайнштейн, *ДАН*, **78**, 1173 (1951). ⁵ Л. Я. Марголис, Е. Г. Плышевская, *Изв. АН СССР, ОХН*, № 3, 415 (1952). ⁶ Л. А. Касаткина, Диссертация, Хим.-технологич. инст. им. Д. И. Менделеева, 1953. ⁷ А. В. Трофимов, *ДАН*, **96**, 338 (1954). ⁸ G. Kraus, J. W. Ross, *J. Phys. Chem.*, **57**, 334 (1953). ⁹ Я. А. Фиалков, С. Д. Шаргородский, *Зап. Инст. хімії*, **7**, 415 (1940). ¹⁰ В. И. Спицын, В. И. Шостак, *ЖОХ*, **19**, 1801 (1949); В. И. Спицын, М. А. Мее-ров, *ЖОХ*, **22**, 2079 (1952). ¹¹ В. И. Спицын, *ЖОХ*, **17**, 11 (1947); **20**, 550 (1950).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. ПРАВЕДНИКОВ

**ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ
НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 15 XI 1955)

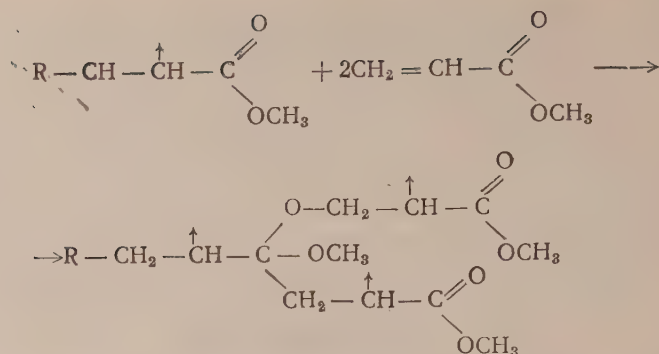
Имеющиеся в литературе данные (¹, ², ⁴) показывают, что характер зависимости скорости полимеризации от глубины превращения различен для различных виниловых соединений. Так, скорости полимеризации акрилола и винилацетата в «массе» по мере увеличения глубины превращения непрерывно уменьшаются, в то время как при полимеризации метилметакрилата и метилметакрилата наблюдается значительное возрастание скорости реакции. Для объяснения полученных результатов было высказано предположение (¹, ²), что кинетика полимеризации при большой глубине превращения определяется строением получающегося полимера: образование пространственной полимерной сетки, в узлах которой «закреплены» свободные радикалы, приводит к уменьшению константы скорости реакции обрыва и, следовательно, к возрастанию скорости реакции. Если при полимеризации сетка не образуется, то константа скорости реакции обрыва остается постоянной независимо от глубины превращения, и скорость реакции, определяемая в этом случае только концентрацией мономера в системе, в ходе реакции непрерывно уменьшается. Образование сетки, по мнению авторов цитированных выше работ, происходит лишь при полимеризации соединений, содержащих сопряженную группировку —C=C=O (метилметакрилат, метилакрилат), и связано с протеканием реакции кинетических разветвлений в результате раскрытия связи C=O за счет энергии, освобождающейся при актах роста.

Указанные предположения представляются нам недостаточно обоснованными по следующим причинам:

1. Расчет теплот образования исходных и конечных продуктов по стандартным энергиям связей для реакции кинетических разветвлений, включающей раскрытие связи C=O , показывает, что вследствие высокой

стабильности группировки $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ | \\ \text{OSn}_3 \end{array}$ эта реакция должна быть крайне

эндотермична и, следовательно, иметь очень высокую энергию активации, значительно превышающую энергию, освобождающуюся при актах роста (2—18 ккал/моль). Действительно, полагая, что эта реакция протекает по схеме I, и принимая для энергий связей следующие значения (³): C=C 145 ккал/моль, C=O 173 ккал/моль, C—C 85 ккал/моль, C—O 79 ккал/моль, найдем, что исходное состояние выгоднее конечного на $(173 + 2 \cdot 145) - (85 + 2 \cdot 79) = 50$ ккал/моль. Учет энергии сопряжения в исходном и конечном состояниях не изменит существенно результатов расчета.



2. Опубликованные в последнее время работы о механизме деполимеризации полиметилметакрилата⁽⁵⁾ и о влиянии ингибиторов на скорость полимеризации метилметакрилата и молекулярные веса образующихся полимеров⁽⁶⁾ дают основания считать, что обрыв при полимеризации этого мономера осуществляется в результате диспропорционирования полимерных радикалов; такой механизм обрыва исключает возможность образования полимерной сетки за счет реакции кинетических разветвлений.

Нам представляется более приемлемым следующее объяснение кинетических особенностей, наблюдаемых при полимеризации виниловых соединений при большой глубине превращения. Реакция обрыва цепи — бимолекулярная.

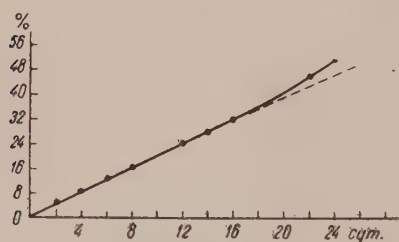


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации стирола от глубины превращения; $t = 25^\circ$, 1% перекиси бензоила

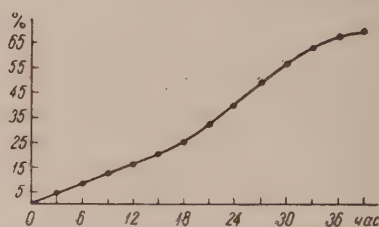


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации винилацетата от глубины превращения; $t = 25^\circ$ $I = 2 \cdot 10^{-8}$ эйнштейн/сек.

кулярной реакцией с очень низкой энергией активации (0—2 ккал/моль) и поэтому ее скорость должна в сильной степени зависеть от скорости диффузии полимерных радикалов друг к другу. Очевидно, что изменение величины константы обрыва с глубиной, а следовательно, и характер зависимости скорости полимеризации от глубины превращения должны определяться теми же факторами, что и реологические свойства системы (молекулярный вес полимера, температура). Сопоставление имеющихся в литературе данных^(7,8) показывает, что молекулярные веса полимеров, полученных при полимеризации эфиров акриловой и метакриловой кислот, значительно выше, чем молекулярные веса поливинилацетата и полистирола, полученных при тех же условиях. Поэтому можно ожидать, что при полимеризации винилацетата и стирола заметное уменьшение константы обрыва будет наблюдаться только при проведении полимеризации при низких температурах и малых скоростях инициирования, т. е. при условиях благоприятствующих образованию более высокомолекулярных полимерных радикалов и увеличению вязкости полимеризационной системы.

Проведенные нами опыты полностью подтвердили это предположение. На рис. 1 приведена кривая, полученная при полимеризации стирола в «массе» при 25° и концентрации перекиси бензоила 1%, из которой видно, что реакция протекает с постоянной скоростью до глубины превращения 35—40%, после чего скорость реакции возрастает в ~ 2 раза.

Аналогичные результаты были получены и при фотополимеризации винилацетата в стеклянном dilatометре при 25° (рис. 2).

Определение средней продолжительности жизни полимерных радикалов при большой глубине превращения (33—38%) методом перемежающегося свечения показало, что величина τ при этой глубине заметно больше, чем в начальной стадии реакции: для стирола при глубине превращения 8% $\tau = 11$ сек., для винилацетата $\tau = 26,8$ сек. при глубине 33%, в то время как в начальной стадии полимеризации τ для стирола (9) и винилацетата (10), соответственно, равны 0,36 и 2,31 сек. (скорость полимеризации во всех случаях 1,29 % в час.).

Необходимо отметить, что наблюдающееся в начальной стадии полимеризации более или менее длительное протекание реакции с постоянной скоростью и последующее резкое возрастание скорости реакции, а также ущемление на кривой распределения полимерных молекул по молекулярным весам двух резко выраженных максимумов (11) свидетельствуют о том, что в начальной стадии полимеризации, несмотря на значительное возрастание вязкости системы, константа скорости реакции обрыва изменяется очень мало, но после достижения определенной глубины превращения происходит быстрое уменьшение этой константы. Такая зависимость константы обрыва от вязкости полимеризационной системы связана, по видимому, с полидисперсностью полимерных радикалов и может быть объяснена, если принять во внимание характер распределения радикалов по молекулярным весам. Действительно, скорость диффузии полимерных радикалов зависит не только от вязкости среды, но и от их молекулярного веса, и поэтому скорость реакции обрыва V_0 при данной вязкости системы будет равна:

$$V_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=\infty} \sum_{k=1}^{k=\infty} k_{0ik} n_i n_k, \quad (1)$$

где n_i и n_k — концентрации полимерных радикалов, состоящих, соответственно, из i и k мономерных единиц, а k_{0ik} — константа скорости реакции взаимодействия этих радикалов. Очевидно, что эта константа тем меньше, чем выше вязкость среды и чем выше молекулярный вес реагирующих радикалов. Экспериментально определяемая константа скорости реакции обрыва k связана (1) соотношением

$$k_0 = \frac{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=\infty} \sum_{k=1}^{k=\infty} k_{0ik} n_i n_k}{n^2},$$

где n — концентрация радикалов в системе, и, следовательно, является не только функцией вязкости среды, но также функцией распределения полимерных радикалов по молекулярным весам.

Далее, как известно, изменение скорости диффузии при изменении вязкости среды тем больше, чем выше молекулярный вес диффундирующего вещества. Так, скорости диффузии низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ в низкомолекулярную жидкость отличаются не более чем 10—50 раз, в то время как в гель заметно диффундируют только низкомолекулярные вещества (12, 13). А так как кривая распределения полимерных радикалов по молекулярным весам имеет колоколообразную форму (рис. 3), причем в области высоких молекулярных весов эта кривая асимптотически приближается к оси абсцисс, то до тех пор, пока вязкость полимеризацион-

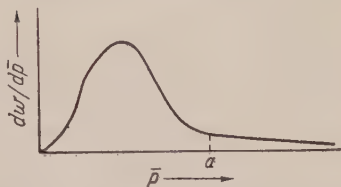


Рис. 3. Дифференциальная кривая функции распределения по молекулярным весам

ной среды не возрастет до величины достаточной, чтобы заметно уменьшить скорость диффузии полимерных радикалов, составляющих основную массу радикалов системы, т. е. имеющих степень полимеризации меньше a (рис. 3). Скорость реакции будет меняться крайне незначительно (в пределах ошибки опыта). Дальнейшее увеличение вязкости системы приводит к резкому возрастанию скорости полимеризации.

Автор приносит глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР С. С. Медведю и проф. Х. С. Багдасарьяну за интерес к настоящей работе и плодотворную дискуссию.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
3 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. С. Шантарович, Диссертация, М., 1950. ² П. С. Шантарович, С. С. Медведь, ЖФХ, 23, 1426 (1949). ³ K. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 70, 2140 (1948). ⁴ G. Schulz, G. Harborth, Makromolek. Chem., 1, 106 (1948). ⁵ N. Grassie, E. Vance, Trans. Farad. Soc., 49, 184 (1953). ⁶ E. Bonsall, L. Valentine, H. Melville, Trans. Farad. Soc., 49, 686 (1953). ⁷ M. Matheson, E. Auer et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 5400 (1951). ⁸ J. Hansen, M. McCarthy, T. Dietz, J. Polymer. Sci., 7, 77 (1951). ⁹ G. Burnett, Trans. Farad. Soc., 46, 772 (1950). ¹⁰ Х. С. Багдасарьян, Диссертация, М., 1950. ¹¹ A. Eriksson, Acta Chem. Scand., 3, 1 (1949). ¹² Н. П. Песков, Е. М. Александрова-Прейс, Курс коллоидной химии, 1948. ¹³ F. Grupp, Rubb. Chem. Techn., 22, 317 (1949).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ШЕБЕРСТОВ и М. С. БОРОДКИНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ
ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ СТАННИТОМ НАТРИЯ
И ПАРААМИНОФЕНОЛОМ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 15 XI 1955)

Исследование температурных коэффициентов фотографического проявления представляет интерес в связи с изучением механизма избирательного действия фотографических проявителей, которое заключается в том, что в процессе проявления восстановление серебра на экспонированных участках слоя происходит с большей скоростью, чем на неэкспонированных.

В данной работе была поставлена цель сопоставления температурных коэффициентов проявления при действии двух восстановителей (станнита натрия и парааминофенола), резко различных по своим фотографическим свойствам. Как известно (^{1, 2}), ионы двухвалентного олова в щелочной среде (станнит-ионы) действуют на фотографические слои неизбирательно, т. е. с одинаковой скоростью восстанавливают серебро как экспонированных, так и неэкспонированных участков слоя. Наши опыты подтвердили это указание, причем не удавалось наблюдать избирательного характера проявления также при введении в проявитель энергичных противосульфидирующих веществ и при снижении температуры проявления до 0°, хотя эти два фактора в обычных случаях значительно увеличивают избирательный характер действия проявителей (⁴). Парааминофенол, наоборот, из числа всех исследованных органических проявляющих веществ обладает наибольшей степенью избирательного действия в процессе фотографического проявления (^{3, 4}).

Исследование температурных коэффициентов проявления было проведено при использовании в качестве светочувствительных материалов отечественной позитивной киноплёнки и отечественной негативной фотоплёнки. Состав использованных проявителей приведен в табл. 1.

Таблица 1
Состав использованных проявителей

Проявление сенситограмм производилось с кистью в плоских кюветках при температурах 10 и 20°. Оптические плотности измерялись на фотоэлектрическом денситометре, после чего строились кривые $D-t$ (оптическая плотность —

	I	II
Хлористое олово ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), г	1,15	—
Парааминофенол сернокислый, г	—	3,0
Сульфит натрия безводный, г	25,0	25,0
Едкий натр, г	3,0	3,0
Вода, мл	до 1000	до 1000

время проявления) для нескольких полей сенситограмм: для поля вуали (D_0), для поля, оптические плотности которого лежали в начальной части прямолинейного участка характеристической кривой (D_2), в средней или верхней части прямолинейного участка (D_4) или в начале области передержек (D_5). На сенситограммах, проявленных

в проявителе I, ступеней оптических плотностей не было и фактически строились только кривые D_0-t . Из кривых $D-t$ находились времена ($D = \text{const}$), необходимые для достижения заданных оптических плотностей при 10 и 20°, после чего вычислялись температурные коэффициенты (ТК):

$$TK = \frac{t(D = \text{const})_{10^\circ}}{t(D = \text{const})_{20^\circ}}.$$

Результаты опытов представлены в табл. 2.

Как видно из приведенных материалов, температурные коэффициенты проявления изменяются с изменением как заданной оптической плотности,

Таблица 2
Температурные коэффициенты проявления

Заданные D	Станнит-ионы	Парааминофенол				
	D_0	D_1	D_2	D_3	D_4	

Позитивная киноплёнка

0,3	1,7	4,4	—	—	—	—
0,5	1,8	4,6	—	—	—	—
0,8	1,7	4,1	2,9	—	—	—
1,0	1,8	4,6	3,8	—	—	—
1,2	1,9	4,7	4,2	1,8	—	—
1,5	2,1	5,1	4,9	2,2	—	—
2,0	2,2	—	—	3,2	—	—
2,5	2,2	—	—	4,9	—	—

Негативная фотоплёнка

0,3	1,3	4,0	—	—	—	—
0,5	1,4	7,1	3,7	2,7	—	—
0,8	1,5	6,7	5,6	3,3	2,6	—
1,0	1,6	7,7	7,2	3,4	3,3	—
1,2	1,7	8,4	8,2	4,5	3,8	—
1,5	1,8	—	—	6,7	4,6	—
2,0	—	—	—	—	7,8	—

так и поля сенситограммы, т. е. с изменением количества освещения при экспонировании слоя. Обращает на себя внимание, что температурные коэффициенты проявления оптических плотностей вуали больше, чем проявления плотностей изображения (при заданной плотности D); величины температурных коэффициентов (при $D = \text{const}$) в пределах экспонированных участков слоя возрастают с уменьшением экспозиции. Этот факт уже отмечался в литературе ^(5,6) и был объяснен увеличением энергии активации при уменьшении частиц скрытого изображения. Известный факт ⁽³⁾ увеличения степени избирательного действия проявителей с понижением температуры обусловлен, очевидно, указанным обстоятельством.

Обратимся теперь к сопоставлению температурных коэффициентов проявления станнит-ионами и парааминофенолом. Поскольку станнит-ионы проявляют неизбирательно, такое сопоставление производилось

для оптических плотностей вуали (D_0). Из этого сопоставления следует, что температурные коэффициенты проявления станнит-ионами всегда заметно меньше, чем температурные коэффициенты проявления вуали парааминофенолом. Так, при проявлении позитивной пленки станнит-ионами температурные коэффициенты лежат в пределах 1,7—2,2, в случае же проявления парааминофенолом такие малые величины температурных коэффициентов наблюдаются только для четвертого поля сенситограммы (D_4), отвечающего верхней части прямолинейного участка характеристической кривой, т. е. отвечающего относительно большим экспозициям. Для негативной фотопленки во всех случаях температурные коэффициенты при проявлении станнит-ионами меньше, чем при проявлении парааминофенолом. Указанные факты, нам кажется, позволяют хорошо объяснить резко различную степень избирательного действия при проявлении станнит-ионами и парааминофенолом.

Естественно представить, что каталитическое действие частиц скрытого изображения и растущих в процессе проявления зародышей серебра связано со снижением энергии активации реакции восстановления галлоидного серебра проявляющим веществом. Из сопоставления температурных коэффициентов понятно, что при проявлении парааминофенолом требуются значительно большие энергии активации, чем при проявлении станнит-ионами. Частицы скрытого изображения, образовавшиеся в результате экспони-

ования слоя, приводят к снижению энергии активации проявления, и то является причиной избирательного характера действия проявителя. Очевидно, чем в большей степени зародыши серебра снижают энергию активации проявления, тем в большей степени осуществляется избирательное действие проявителя. С другой стороны, при одинаковой каталитической активности серебряных центров эффект снижения энергии активации, ведущий к избирательному действию проявителя, будет тем значительнее, чем больше энергия активации проявления неэкспонированных участков слоя.

Малые температурные коэффициенты проявления станнитом натрия указывают, что энергии активации восстановления галоидного серебра этим веществом очень малы, приближаясь к нулю (возможно, что наблюдающиеся температурные коэффициенты, равные в среднем около 1,5, относятся процессам диффузии проявителя, а не реакции восстановления серебра). Следовательно, устанавливая зависимость степени избирательного действия проявителя от величины энергии активации проявления, неизбирательное проявление станнитом натрия возможно объяснить ничтожно малой или нулевой энергией активации восстановления серебра этим восстановителем. Авторы приносят глубокую благодарность члену-корр. АН СССР К. В. Чибисову за ряд ценных советов при выполнении этой работы.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
15 IX 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Perley, J. Phys. Chem., **13**, 630 (1909); **14**, 685 (1910). ² К. Миз, Теория фотографического процесса, пер. с англ., 1949. ³ В. И. Шеберстов, Фотохимический сборник, № 2, 31 (1933). ⁴ В. И. Шеберстов, Химия проявителей и проявления, 2-е изд., 1941. ⁵ T. James, J. Phys. Chem., **43**, 701 (1939). ⁶ Ц. С. Арнольд, А. А. Титов, ДАН, **73**, 1213 (1950).

О. А. РАДЧЕНКО и А. Г. САВИНЫХ

**К ВОПРОСУ О ДИАГНОСТИКЕ ТИПА
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД МЕТОДАМИ
ЛЮМИНЕСЦЕНТНО БИТУМИНОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 16 IX 1955)

Выработка критериев диагностики качественного типа рассеянного органического вещества пород представляет большой интерес для нефтепоисковой практики. Обычные методы химического анализа требуют длительного времени и более или менее значительных количеств материала для исследования.

Содержание основной массы рассеянного органического вещества пород очень мало по сравнению с содержанием минеральных компонентов, что делает весьма затруднительной его качественную характеристику. Значительно легче поддаются изучению битуминозные компоненты, извлекаемые растворителями в чистом виде. Это и обусловило стремление найти критерии для суждения о типе всего органического вещества породы в целом по характеристике битуминозных составляющих.

Л. В. Хмелевская ⁽¹⁾ предложила использовать селективную растворяющую способность различных растворителей в отношении горючих ископаемых различного типа, однако, поскольку сопоставление вытяжек она проводила колориметрическим методом, ее метод применим только к породам с высоким содержанием органического вещества.

А. А. Карцев ⁽²⁾, использовавший идею Л. В. Хмелевской, произвел сопоставление вытяжек люминесцентным методом. Из предложенной им группы растворителей он выбрал четыре основных: петролейный эфир, бензол, хлороформ и спирто-бензол с добавлением водной щелочи для суждения о наличии гуминовых кислот. Изучив действие указанного набора растворителей на нескольких образцах нефтей и асфальтов на нескольких образцах каменных углей, он вывел правило, согласно которому для углей характерна максимальная растворимость в спирто-бензоле и ничтожная растворимость в петролейном эфире, а для битумов нефтяного ряда максимум растворимости приходится на хлороформ и бензол и относительно высокая растворимость в петролейном эфире. Для изучения закономерностей связи между типом горючих ископаемых и их люминесцентными свойствами А. Карцев использовал концентрированные формы ископаемого органического вещества — угли и битумы нефтяного ряда.

Дальнейшее развитие метод Хмелевской — Карцева нашел в работе М. Галактионовой и В. В. Ильинской ⁽³⁾, которые привлекли для этой цели методику В. Н. Флоровской. Пользуясь теми же четырьмя растворителями, что и А. А. Карцев, они готовили по методу В. Н. Флоровской капиллярные вытяжки на полосках фильтровальной бумаги и изучали их люминесцентные свойства.

Н. М. Галактионова и В. В. Ильинская считают характерным для битумовых углей темнокоричневые до черных тона свечения спирто-бензольных капиллярных вытяжек и отсутствие или бледножелтое свечение

вытяжек петролейно-эфирных; для сапропелитов — черный цвет первых и голубое до белого свечение последних; наконец, для нефтяных битумов — желто-коричневое свечение всех вытяжек при наиболее светлых тонах у спирто-бензольных вытяжек.

В схемах Карцева и Галактионовой — Ильинской имеется, однако, одно существенное упущение — ими не учитывается изменение характеристик горючих ископаемых (а следовательно, и рассеянного органического вещества пород) под влиянием вторичных факторов, в частности метаморфизма и выветривания. И. И. Аммосовым и Н. И. Бабинковой ⁽⁴⁾, изучавшими каменные угли с применением бензола, а также Н. М. Собиняковой ⁽⁵⁾, примененной хлороформ, показано, что люминесцентная характеристика углей меняется в зависимости от степени их метаморфизма.

Авторами настоящего сообщения была проведена специальная работа (с применением методов Галактионовой — Ильинской и Карцева) по изучению влияния метаморфизма и выветривания на люминесцентную характеристику горючих ископаемых различного типа. Предпосылкой для постановки исследования в этом направлении послужило известное по данным геохимии каустобиолитов сближение химического состава и свойств углей и битумов нефтяного ряда под влиянием метаморфических и окислительных превращений.

Исследование ряда гумусовых углей, от бурых до антрацитов, подтвердило факт изменения люминесцентных свойств капиллярных вытяжек, полученных из углей различной степени метаморфизма, в зависимости от последней, для всех четырех примененных растворителей (см. табл. 1). Графическое изображение интенсивностей свечения по А. А. Карцеву также показало, что угли более высокой степени метаморфизма дали кривую, называемую А. А. Карцевым «нефтяной», т. е. с максимумом интенсивности для хлороформенной вытяжки. Точка перелома отвечает стадии метаморфизма ПЖ — К, аналогично данным И. И. Аммосова и Н. И. Бабинковой.

Интересные результаты были также получены при изучении сапропелитовых и липтобиолитовых углей: богхед из Кузбасса и горючий сланец из Минусинского района дали вытяжки со светлыми — от желтых до коричневых

Таблица 1

Свечение капиллярных вытяжек из гумусовых углей

Марка угля	Петролейно-эфирная вытяжка	Бензольная вытяжка	Хлороформенная вытяжка	Спирто-бензольная вытяжка
Бурый уголь (Кузбасс)	Бледное, зеленоватое-желтое	Оранжевое	Светлокоричневое	Темнокоричневое
Каменные угли	Желтое	Светлокоричневое	Коричневое	"
Марка Д (Кузбасс)	"	То же	"	"
Марка Г (Кузбасс)	"	(темнее предыдущего)	"	"
Марка ПЖ (Кузбасс, Караганда)	Оранжевое	Коричневое	Темнокоричневое	"
Марка К (Кузбасс, Караганда)	Желтое	Красновато-коричневое	Светлокоричневое	Оранжевато-коричневое
Марка ПС (Кузбасс)	Светложелтое	То же	Оранжевато-коричневое	То же
Марка Т (Кузбасс)	"	То же	То же	Оранжевое
		(светлее предыдущего)	(светлее предыдущего)	
Антрацит (Донбасс)	Голубоватое	Голубоватое	Голубоватое	Голубоватое

еватых — тонами свечения, отличными по характеру от описанных И. М. Галактионовой и В. В. Ильинской для сапропелитовых углей; кривая растворимости по А. А. Карцеву для них укладывалась в «угольную» характеристику. С другой стороны, барзасский липтобиолит дал «нефтяную» кривую и характеризовался желтыми до коричневых тонами свечения капиллярных вытяжек.

Для нефтяных битумов (изучен, в основном, сибирский материал) мы также получили картину, не вполне укладывающуюся в указанные схемы. Вплоть до низших керитов люминесцентная характеристика полностью отвечала признакам, выдвинутым в схеме Галактионовой — Ильинской, высшие же кериты оказались близкими к тощим углям. Можно высказать уверенность, что антраксолиты (к сожалению, в нашем распоряжении не было соответствующего материала) должны быть идентичны антрацитам.

Озокериты также отличались по своей люминесцентной характеристике от «нефтяных битумов» по диагностике Галактионовой — Ильинской, именно: капиллярные вытяжки их обладали голубыми тонами свечения, которым примешивалась желтизна только в случае повышенного содержания смолистых веществ.

Окисленные нефтяные битумы, гуминокериты (изучены кизеловский и ферганский гуминокериты), характеризуются темнокоричневыми тонами свечения капиллярных вытяжек и наличием вторичных гуминовых (оксигуминовых) кислот, что сближает их характеристику с характеристикой бурых углей. Аналогичные данные получены для резко выветрелых углей — для богхеда (черемховского), барзасской «рогожки» и даже для антрацита. Кривые А. А. Карцева для всех резко окисленных образцов, включая гуминокериты, имели форму, характерную для углей по его диагностике.

Проведенное исследование показывает, что критериями, предложенными А. А. Карцевым и И. М. Галактионовой и В. В. Ильинской, можно пользоваться для диагностики горючих ископаемых (и рассеянного органического вещества пород) лишь в известных пределах: для гумусового угольного вещества до стадии, отвечающей коксовым углям, для битумов — до стадии высших керитов. За пределами этих границ происходит сближение люминесцентной характеристики обоих рядов каустобиолитов в силу утраты ими свойств, положенных обеими схемами в основу критериев диагностики. Не оправдываются предложенные критерии для многих сапропелитов и липтобиолитов. Неприложимы они также к характеристике резко выветрелых горючих ископаемых.

Естественно, что люминесцентные свойства связаны с химическим составом горючих ископаемых и отражают генезис последних лишь в той мере, в какой он, в свою очередь, отражен в их химическом составе. Так, естественно, что выветривание приводит к обогащению горючего ископаемого кислыми компонентами (что влечет за собой повышение растворимости в спирто-бензоле) и смолистыми веществами (чем обуславливается появление бурых и коричневых тонов свечения); на высших стадиях выветривания появляются оксигуминовые кислоты (растворимость в водных щелочах).

Повышение степени метаморфизма углей, так же как и нефтяных битумов, приводит к понижению их растворимости в органических растворителях за счет поликонденсации смолистых компонентов первоначально растворимой части. Сохраняются лишь наиболее устойчивые вещества, причем, естественно, в первую очередь выпадают более кислые и более циклические компоненты, что и влечет за собой сдвиг максимума растворимости от спирто-бензола к более нейтральным растворителям и сдвиг тонов свечения от желто-коричневых к голубоватым.

Прилагая имеющиеся критерии (с соответствующими коррективами) к характеристике бедных органическим веществом пород, следует учитывать еще одно обстоятельство. При низких концентрациях люминесцирующих веществ (ниже четвертого балла В. Н. Флоровской) длина волны их свечения сдвигается в коротковолновую часть спектра, благодаря чему

истинный тип битуминозных веществ может оказаться замаскированным органическое вещество любого состава при низком его содержании в породах а также органическое вещество антрацитового, антраксолитового и озокеритового типа при любом содержании характеризуются одинаковым (бледно-голубыми и фиолетовыми) тонами свечения.

В заключение следует отметить, что люминесцентно-битуминологические методы анализа уже сейчас дают большие возможности в руки исследователя, дальнейшее же их развитие позволит выявить еще не вскрытые в настоящее время закономерности, которые помогут установлению характеристик рассеянного органического вещества пород там, где оно по тем или иным причинам либо недоступно изучению химическими методами. Необходимо только правильно подходить к интерпретации получаемых данных, увязывая их с геологической характеристикой изучаемых отложений.

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский
геолого-разведочный институт

Поступило
14 IX 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. В. Хмелевская, Тр. НГРИ, нов. сер., в. 9 (1939). ² А. А. Карцев, ДАН, 65, № 2 (1949). ³ В. Н. Флоровская, Люминесцентно-битуминологический метод изучения и поисков нефтяных месторождений, 1954. ⁴ И. И. Аммосов, Н. И. Бабинкова, Изв. АН СССР, ОТН, № 3 (1951). ⁵ Н. М. Собинова, Тр. ВИМС, № 1 (1949).

В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ и В. А. ГАВРИЛОВА

О ОБРАТИМОСТИ РЕАКЦИИ ТИМИРЯЗЕВА И О СВЯЗИ МЕЖДУ ТЕМНОВЫМ И ФОТОХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО АНАЛОГОВ

(Представлено академиком А. А. Терениным 3 XII 1955)

К. А. Тимирязев еще в 1885 г. восстанавливал хлорофилл в спиртовых растворах цинковой пылью в присутствии органических кислот⁽¹⁾. Спектр поглощения восстановленного раствора характеризовался полным отсутствием красной полосы поглощения и наличием широкой полосы в средней части спектра. При взбалтывании в атмосфере воздуха раствор быстро зеленел и появлялась красная полоса поглощения, характерная для хлорофилла. В 1933 г. данные Тимирязева были подтверждены Куном и Винштейном⁽²⁾, которые восстанавливали пиридиновые растворы хлорофилла и некоторых его производных. Наличие хлорофилла в смеси продуктов обратного окисления они доказали путем хроматографического выделения и спектрофотометрического исследования последних.

Однако дальнейшие исследователи поставили под сомнение обратимость этой реакции. Ротемунд с сотр. в 1935 г.^(3,4) показали, что спектры поглощения и флуоресценции продукта обратного окисления при реакции Тимирязева несколько отличаются от спектров исходных продуктов.

Е. Рабинович⁽⁵⁾, пытаясь дать объяснение сдвигу спектров поглощения флуоресценции, считал, что при восстановлении цинком, наряду с обратимым гидрированием, происходит необратимое гидрирование винильной группы хлорофилла в положении 2. Иное объяснение этому факту на основании своих экспериментальных данных выдвигают Л. М. Кособуцкая и А. А. Красновский⁽⁶⁾. Они считают, что необратимость реакции обусловливается вытеснением магния из хлорофилла цинком и образованием цинкового производного при обратной реакции. После того, как А. А. Красновским в 1948 г.⁽⁷⁾ была обнаружена и в дальнейших работах^(8,9) подробно исследована способность хлорофилла обратимо фотохимически восстанавливаться аскорбиновой кислотой и другими слабыми восстановителями, возник вопрос о связи между продуктами темнового и фотохимического восстановления хлорофилла. Этот вопрос до сих пор оставался открытым, так как Кособуцкая и Красновский, хотя и отметили наличие слабой полосы поглощения в области 510—530 мμ при восстановлении весьма концентрированных растворов хлорофилла, но не пришли к окончательному заключению.

Данное сообщение представляет изложение результатов, полученных нами при дальнейшем исследовании реакции Тимирязева.

Для удобства спектрофотометрирования мы, в отличие от предыдущих исследователей, решили использовать не цинковую пыль, а более крупные цинковые опилки. Последние почти мгновенно после прекращения взбалтывания садятся на дно сосуда и оставляют раствор совершенно прозрачным. Этот способ позволил нам проводить спектрофотометрирование растворов в любой момент реакции.

Реакция проводилась обычно в вакуумных сосудах, размер нижней пробки которых позволял вставлять их в каретку спектрофотометра Бек-

мана и проводить снятие спектра поглощения раствора непосредственно в сосуде^(8,9). В сосуд наливали 4—5 мл раствора пигмента, затем всы

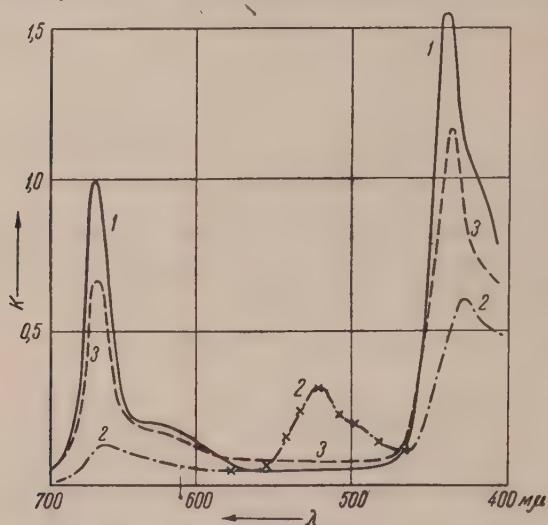


Рис. 1. Изменение спектра поглощения раствора хлорофилла а в пиридине при восстановлении цинковыми опилками в присутствии уксусной кислоты. 1 — исходный; 2 — после выкачивания воздуха и взбалтывания; 3 — после впуска воздуха. Крестиками отмечен контур полосы поглощения при фотовосстановлении

В определенных условиях кислотности, не одинаковых для различных пигментов, для всех исследованных пигментов (хлорофиллов а и б, феофитина (а + б), фталоцианина магния) нам удалось получить продукт темнового восстановления, спектр поглощения которого полностью совпадает со спектром вторичного продукта фотовосстановления⁽⁹⁾.

На рис. 1 изображены изменения спектра поглощения раствора хлорофилла а в пиридине (5 мл) при использовании 100 мг цинковых опилок и добавлении 0,03 мл ледяной уксусной кислоты. Как следует из рисунка, вид этой полосы поглощения при 525 мμ полностью одинаков с видом полосы поглощения красной восстановленной формы, полученной фотохимическим путем. При впуске воздуха реакция быстро шла обратно, спектр поглощения становился идентичным со спектром исходного хлорофилла. Однако неполная регенерация в количественном отношении говорит о том, что одновременно с обратимым восстановлением происходят и необратимые изменения хлорофилла.

Продукт необратимого изменения, повидимому, бесцветен или слабо окрашен и не обладает резко выраженными полосами поглощения в видимой области. Следует думать поэтому, что имеет место дальнейшее гидрирование хлорофилла, возможно, по месту метиновых мостиков, что приводит к полному нарушению системы конъюгированных связей. При длительном стоянии в аэробных условиях дополнительной регенерации исходного хлорофилла не происходило.

Тождество восстановленных соединений хлорофилла а, получающихся темновым и фотохимическим путями, было доказано также путем наблюдения за флуоресценцией восстановленного раствора. Как было показано ранее⁽⁹⁾, для красной фотовосстановленной формы хлорофилла а весьма характерно появление резких зеленых полос флуоресценции при замораживании раствора. Точно такие же полосы наблюдались и в случае замораживания раствора хлорофилла а, восстановленного темновым путем.

В случае более высокой кислотности раствора (до 0,2 мл уксусной ки

пали отвешенное количество опилок и добавляли необходимый объем уксусной кислоты. Анаэробные условия создавались откачкой воздуха на форвакуумном насосе в течение 3 мин. Восстановительные изменения обычно наблюдались уже во время откачки, если смесь при этом сильно взбалтывалась.

Нами было установлено, что ход реакции темнового восстановления пигмента зависит от количества уксусной кислоты и цинковых опилок, добавляемых к реагирующей смеси. В зависимости от кислотности можно было получить различную картину спектральных изменений в растворе. Количество цинковых опилок влияло на скорость реакции и меньше на вид получающегося продукта.

оты на 5 мл раствора), хотя и можно было заметить наличие максимума при 525 м μ , однако он был гораздо хуже выражен и кривая поглощения становилась гораздо более плоской. Обратная реакция с кислородом в случае большей кислотности приводила к появлению спектра поглощения, отличающегося от спектра исходного пигмента. Здесь происходила более или менее сильная феофитинизация хлорофилла с последующим образованием цинкового производного феофитина.

Для того чтобы получить продукты темнового восстановления, полностью сходные со спектром с фотохимическими продуктами, для хлорофилла *b*, феофитина (*a + b*) и фталоцианина магния пришлось применить раствор с еще меньшей кислотностью, прибавляя к 5 мл раствора пигмента всего только 0,001—0,002 мл уксусной кислоты; в противном случае спектральная картина была неопределенной. Восстановленный продукт хлорофилла *b* в пиридине обладает плоской полой поглощения с плохо выраженным максимумом при 520—510 м μ . Общий вид спектра очень хорошо соответствует получающемуся в пиридине при фотохимическом восстановлении.

На рис. 2 сравниваются спектры поглощения продуктов темнового и фотохимического восстановления феофитина (*a + b*) и на рис. 3—фталоцианина магния. В обоих случаях тождество этих продуктов не вызывает сомнения.

Образование цинкового производного вместо исходного феофитина при реакции обратного окисления восстановленной формы подтверждает наш вывод о том, что образование цинк-феофитина и в случае хлорофилла идет через этап феофитинизации. Красное восстановленное соединение фталоцианина магния крайне нестойко, и повидимому, очень легко подвергается дальнейшим восстановительным изменениям. Длительное воздействие цинка приводит к превращению этого соединения в другой продукт синего цвета с максимумом 640 м μ . Этот восстановленный продукт легко реагирует с кислородом воздуха и при впуске последнего превращается в бесцветное соединение неизвестной природы. Впуск воздуха и взбалтывание раствора, содержащего красную восстановленную форму фталоцианина магния с максимумом 560 м μ приводит к регенерации исходного пигмента. *

Реакция темнового восстановления указанных пигментов с образованием красной восстановленной формы хорошо проходит и в других растворителях, например в ацетоне. Для получения хорошо выраженной спектральной картины восстановления необходимо подбирать наиболее подходящую кислотность, изменяя количество прибавляемой кислоты. Вместо уксусной кислоты могут быть использованы и другие органические кислоты, например, янтарная, глютаминовая, аскорбиновая и др.

Восстановление вышеупомянутых пигментов цинком в присутствии кислот ускоряется при воздействии света. Этого следовало ожидать, так как показанная способность хлорофилла и его аналогов к фотохи-

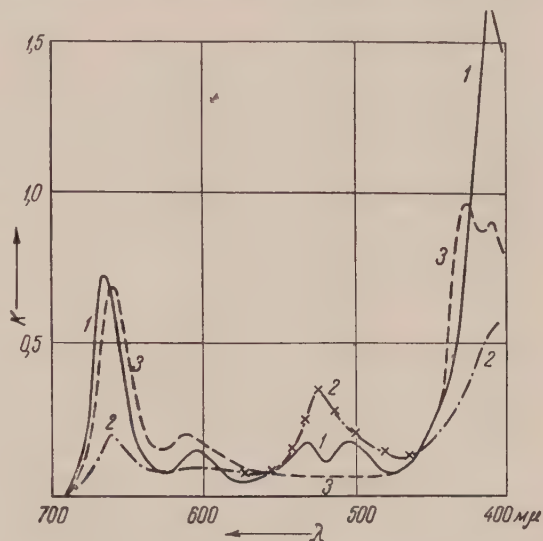


Рис. 2. Изменение спектра поглощения феофитина *a + b* в этаноле при восстановлении цинковыми опилками в присутствии уксусной кислоты. 1 — исходный; 2 — после восстановления; 3 — после обратного окисления кислородом воздуха (цинкфеофитин). Крестиками отмечено положение полосы поглощения при фотовосстановлении в спирте в присутствии небольшого количества пиридина

мическому восстановлению говорит о том, что молекула пигмента в метастабильном состоянии обладает значительно большим сродством к электрону,

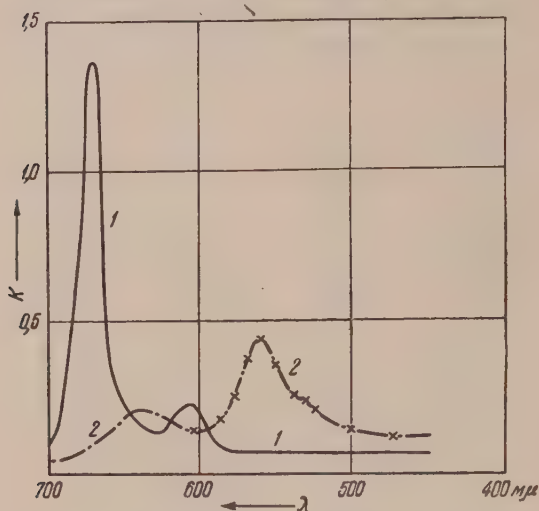


Рис. 3. Восстановление фталоцианина магния в пиридине цинковыми опилками в присутствии уксусной кислоты 1 — спектр поглощения исходного раствора; 2 — после восстановления. Крестиками отмечен контур полосы поглощения при фотовосстановлении

денная Тимирязевым, действительно является обратимой. Имеющееся в неблагоприятных условиях проведения реакции отличие продуктов обратного окисления от исходных объясняется не основным процессом, а побочными, приводящими к дальнейшим изменениям пигмента.

Расхождение в результатах предыдущих исследователей объясняется тем, что они не принимали во внимание влияния природы и кислотности среды на ход этих побочных и более глубоких восстановительных реакций.

Обратимое восстановление пигмента имеет место в «мягких» условиях восстановления при слабом воздействии восстановителя; более жесткие условия приводят к необратимым продуктам восстановления пигментов.

Возможность получения тождественных продуктов восстановления хлорофилла и его аналогов темновым и фотохимическим путем полностью снимает всякие сомнения в восстановительном характере фотохимических реакций хлорофилла с аскорбиновой кислотой и другими слабыми восстановителями, не способными восстановить хлорофилл в темноте.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
30 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Тимирязев, Соч., 2, 1937, стр. 264—276. ² R. Kuhn, A. Winterstein, Ber., 66, 1741 (1933). ³ P. Rothemund, Cold Spring Harb. Simp. Quant. Biol., 3, 71 (1935). ⁴ V. M. Albers, H. V. Knorr, P. Rothemund, Phys. Rev., 47, S II, 198 (1935). ⁵ Е. Рабинович, Фотосинтез, 1, 1951, стр. 463. ⁶ Л. М. Кособудкая, А. А. Красновский, ДАН, 74, 103 (1950). ⁷ А. А. Красновский, ДАН, 60, 421 (1948). ⁸ А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, 63, 163 (1948); А. А. Красновский, Г. П. Брин, К. К. Войновская, ДАН, 69, 393 (1949); А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, 73, 1239 (1950); А. А. Красновский, К. К. Войновская, ДАН, 81, 879 (1950); А. А. Красновский, В. А. Гаврилова, ДАН, 81, 1105 (1951); А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, 89, 527, (1953). ⁹ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 71, 781 (1950); 91, 899 (1953); 92, 381 (1953); 95, 841 (1954); 96, 1201 (1954); 98, 1017 (1954); 100, 131 (1955); 103, 87 (1955).

Михаил К. МИХАЙЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛАВОНОИДОВ ПОЛИФЕНОЛЬНОЙ ГРУППЫ ТАБАКА МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

(Представлено академиком Л. А. Курсановым 8 II 1956)

Полифенолы имеют важное значение для качества табака, а также для качества некоторых других вкусовых товаров: чая, вина, какао и др. При определении качества табака по химикоаналитическим данным используется введенное А. А. Шмуком⁽¹⁾ «полифенольное число». Согласно Кениг и Дор⁽⁴⁾, полифенолы влияют на аромат табака. Несмотря на большое значение полифенолов, сведения о них все еще очень ограничены.

В полифенольной группе табака идентифицированы хлорогеновая⁽¹⁾ и хинная кислоты⁽⁴⁾, а также флавоноиды рутин⁽³⁾ и изокверцитрин^(2,5). Методом бумажной хроматографии⁽⁶⁻⁸⁾ идентифицированы только хлорогеновая кислота и рутин. Наличие изокверцитрина на хроматограммах не было установлено. Открыты, однако, еще пятна табачных полифенолов, идентификация которых еще не производилась.

Поэтому в настоящем исследовании мы поставили себе целью, используя бумажную хроматографию, и при помощи некоторых реакций разделить табачные полифенолы на группы и ближе изучить группу флавоноидов. Эти исследования, по нашему мнению, могут, кроме того помочь выяснению основ, на которых построен метод Шмука⁽¹⁾ определения содержания полифенолов табака.

Суэйн⁽⁹⁾ разработал способ обнаружения кумаринов и родственных им соединений (производные коричной кислоты) путем опрыскивания хроматограмм 1% этаноловым раствором $AlCl_3$ и последующего воздействия с аммиачными парами. Уендер и Гейдж⁽¹⁰⁾ обнаруживают флавоноиды тем же реактивом, но без последующего действия аммиачными парами. Имея в виду перечисленные исследования, мы пытались на основании указанной разницы разделить полифенолы табака на две группы: флавоноиды и соединения, родственные кумаринам (производные коричной кислоты, как, например, хлорогеновая и кофеиновая кислоты⁽⁹⁾). Наши опыты показали, что пятна действительно могут разделиться на эти две группы.

После вышеуказанных предварительных опытов мы приступили к исследованиям остальных задач настоящей работы. Для опытов мы использовали образцы ферментированного болгарского табака II класса, ивайловградского происхождения, урожая 1952 г.

Экстракт полифенолов приготавливался путем двукратного экстрагирования табака (5 г) с горячим 95% спиртом. Объединенные экстракты концентрировались в вакууме до объема 5—6 мл. Полученный таким образом полифенольный экстракт служил нам для хроматографирования.

Хроматографирование производилось обыкновенным способом⁽⁶⁾. В качестве растворителя мы использовали воду, как в исследованиях Робертса и Уда⁽¹²⁾ с полифенолами чая, а также Форсайта⁽¹³⁾ при его исследованиях полифенолов какао. В литературе, однако, нет данных об использовании воды как растворителя при хроматографировании полифенолов

табака. В качестве второго растворителя была использована *n*-бутанол-уксусная кислота — вода (4 : 1 : 2,2) ⁽¹⁴⁾. Во всех опытах употреблялась хроматографская бумага Ватман № 1.

Положение пятен на высушенной хроматограмме устанавливалось по их флуоресценции в ультрафиолетовом свете, а после этого и через опрыскивание соответствующими реагентами: 1% этаноловым раствором $AlCl_3$ (I), тем же реактивом с последующим действием аммиачными парами (II), реактивом Вильсона ⁽¹⁵⁾, приготовленным с метанолом ⁽¹⁶⁾ по Вагнеру ⁽¹⁷⁾ (по 0,5 г лимонной и борной кислоты в 20 мл метанола) (III); метаноловым раствором уксуснокислого магния ⁽¹⁸⁾ (IV); 10% раствором $SbCl_3$ в метилэтилкетоне ⁽¹⁹⁾ (V). Мы нашли, что реактив (V) дает удовлетворительные результаты для обнаружения флавонолов и на хроматограммах.

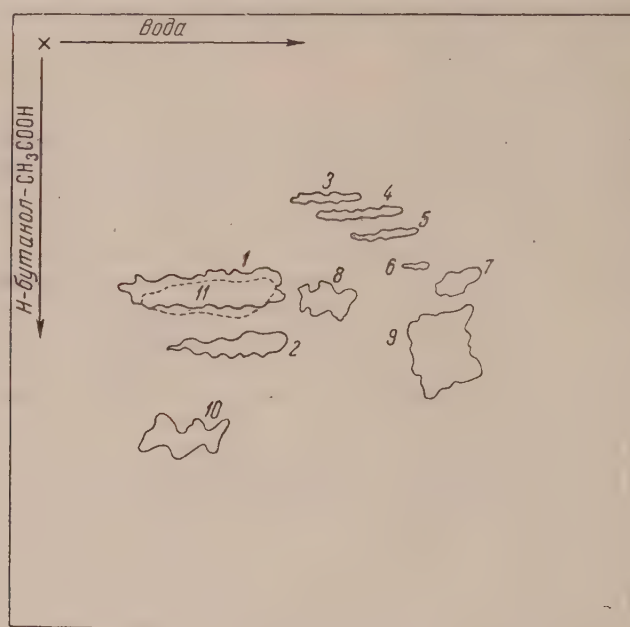


Рис. 1

При помощи реактивов (I) и (II) мы различали пятна флавоноидов из соединений, родственных кумаринам. При помощи же реактивов (III) (IV) и (V) мы классифицировали флавоноиды по группам: флавоны, флавонолы, халконы, флаваноны и изофлавоны ⁽¹⁸⁻²⁰⁾.

Вид полученных хроматограмм показан на рис. 1.

При опрыскивании хроматограмм реактивом (I) пятна 1, 2, 3, 4 и 5 флуоресцировали желто-зеленым, а пятна 6, 7, 8, 9, 10 — желто-зеленым после действия аммиачными парами (II). Это показывает, что пятна 1, 2, 3, 4 и 5 соответствуют флавоноидам, а пятна 6, 7, 8, 9, 10 и 11 — соединениям, близким к кумаринам (производные коричной кислоты) ⁽⁹⁾. Принадлежность пятна 11 ко второй группе была установлена через реакцию Хейфнера ⁽²¹⁾ на хлорогеновую кислоту. Та же реакция дает и пятно 9. По всей вероятности, оба пятна (9 и 11) обязаны какой-то паре цис-транс-изомеров хлорогеновой кислоты, которые установлены в чае в последнее время ⁽¹⁴⁾. Пятно 11 ясно выделилось от 1 на хроматограммах, полученных при использовании фенола, насыщенного водой, в качестве первого растворителя. При помощи реактивов (III), (IV) и (V) было установлено, что пятна 1, 2, 3, 4 и 5 представляют собственно флавонолы.

Пятно 1 мы идентифицировали как рутин путем прибавления аутентичной пробы рутина к полифенольному экстракту до хроматографирования.

Результатом этого явилось усиление интенсивности и увеличение площади пятна 1. Тем же способом пятно 2 было идентифицировано как изокверцитрин. Кверцитрин не установлен. Пятна 3, 4 и 5 идентифицировать не удалось возможным.

Однако тот факт, что они продвигаются в растворителе — воде, показывает, что они представляют собой глюкозиды, а не свободные агликоны (12).

С целью установления агликона этих глюкозидов мы гидролизировали полифенольный экстракт с 5% HCl в течение 2 час. на водяной бане и гидролизат выпаривали в вакууме. Остаток растворяли в метаноле и метаноловый раствор гидролизных продуктов использовали для хроматографического анализа. Вид полученных хроматограмм показан на рис. 2. Хроматограммы обрабатывались тем же способом, как и хроматограммы негидролизованного полифенольного экстракта.

Таким образом мы установили, что пятна 1, 2, 3 и 4 (рис. 2) являются флавоноловыми агликонами. Пятно 3 мы идентифицировали как кверцетин

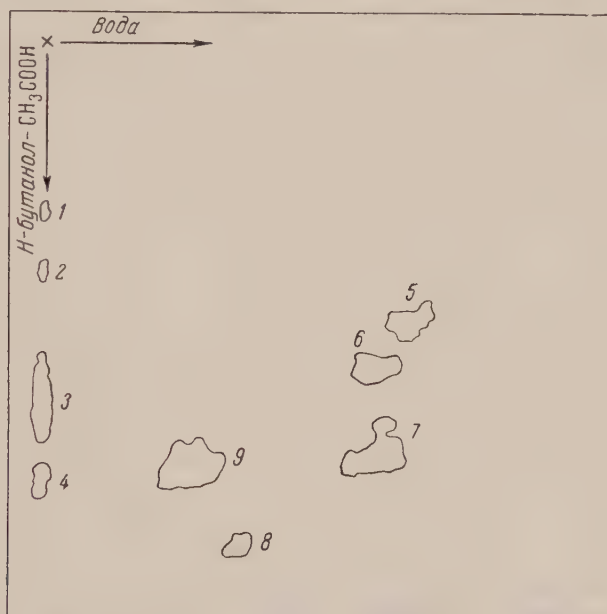


Рис. 2

путем прибавления аутентичной пробы кверцетина к гидролизату полифенолов до хроматографирования. Результатом этого явилось усиление интенсивности и увеличение площади пятна 3. Пятна 1, 2 и 4 мы не имели возможности идентифицировать.

Однако из факта открытия наличия еще трех агликонов в полифенольном гидролизате, кроме кверцетина (агликон рутина и изокверцитрин), следует, что пятна 3, 4 и 5 на рис. 1 представляют глюкозиды других трех флавоноловых агликонов.

Нам казалось интересным установить картину пятен полифенолов табака различных классов и различного происхождения, особенно в отношении товарных качеств последнего. Для этого мы хроматографировали полифенольные экстракты табачков I, II, III и IV класса, ферментировали табак и ивайловградского и крумовградского происхождения, урожая 1952 г. При этом хроматограммы совпадали с приведенной на рис. 1. Только пятно 6 появлялось ясно не при всех классах и происхождениях табака.

В тех же пробах табака мы определили содержание полифенолов по методу Шмука (см. табл. 1).

Происхождение проб табака	Класс табака	Содержание полифенолов в %	Происхождение проб табака	Класс табака	Содержание полифенолов в %
Ивайловград	I	2,99	Крумовград	I	5,43
	II	3,80		II	5,70
	III	3,47		III	4,92
	IV	3,25		IV	3,62

При сопоставлении результатов наших исследований методом бумажной хроматографии с данными о содержании полифенолов, полученными по методу Шмука, следует, что, по всей вероятности, неправильные изменения в содержании полифенолов в зависимости от качества табака нужно отнести не к различиям в составе полифенолов в табаке различных классов и происхождения, а только к различному количественному содержанию отдельных полифенолов в них.

Ответ на этот вопрос может быть дан только после специальных исследований метода Шмука для определения полифенолов табака и изучения установленного им полифенольного числа.

Высший институт народного хозяйства
г. Сталин, Болгария

Поступило
6 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Шмук, Химия табака и махорки, 1948. ² М. Курило, Сборн. работ по химии табака и махорки, 125, 117 (1935). ³ C. Neuberger, M. Kobel, цит. по А. А. Шмук.
- ⁴ P. König, W. Dörr, Biochem. Z., 263, 295 (1933).
- ⁵ W. L. Howard, T. B. Gage, S. H. Wender, Chem. Abstr., 4203d (1950).
- ⁶ E. A. H. Roberts, D. J. Wood, Arch. Biochem. Biophys., 33, 299 (1951).
- ⁷ H. L. Pearce, L. Novelie, J. Sci. Fd. Agric., 4, 108 (1953).
- ⁸ E. Wegner, Tabak-Forschung, No. 10 (1953).
- ⁹ T. Swain, Biochem. J., 53, 200 (1953).
- ¹⁰ S. H. Wender, T. B. Gage, Science, 109, 287 (1949).
- ¹¹ H. W. Casteel, S. H. Wender, Analyt. Chem., 25, 508 (1953).
- ¹² E. A. H. Roberts D. J. Wood, Biochem. J., 53, 332 (1953).
- ¹³ W. G. C. Forsyth, Biochem. J., 60, 108 (1955).
- ¹⁴ R. A. Cartwright, E. A. H. Roberts et al., Chem. and Ind., 1062 (1955).
- ¹⁵ C. W. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 61, 2303 (1939).
- ¹⁶ W. Küssner, Die Pharmazie, 5, 266 (1950).
- ¹⁷ E. Wegner, Z. analyt. Chem., 138, 423 (1953).
- ¹⁸ Shoji Shibata, Akira Kasahara, J. Pharm. Soc. Japan, 72, 1386 (1953).
- ¹⁹ R. Neu, P. Hagedorn, Die Naturwissensch., 15, 411 (1953).
- ²⁰ M. R. Paris, J. Cornilleau, Ann. Pharm. Franc., 13, 192 (1955).
- ²¹ W. Höpfner, Chem. Ztg, 56, 911 (1932).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и Р. Д. АЗЕЛИЦКАЯ

ВЯЖУЩИЕ СВОЙСТВА γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ *

При характеристике гидравлических свойств клинкерных минералов портландцемента мы встречаем в литературе указание, что γ -форма двухкальциевого силиката вяжущими свойствами не обладает ⁽¹⁾.

Впервые вяжущие свойства γ - C_2S изучал В. Диккергофф, результаты работы которого были опубликованы в 1924—1925 гг. ⁽²⁾. Диккергофф стремился получить приблизительные качественные характеристики гидравлических свойств различных модификаций двухкальциевого силиката. Он получал исследуемые препараты в незначительных количествах, поэтому не имел возможности изготовить хотя бы малые образцы для испытания механической прочности. Диккергофф измельчал полученные препараты до такой тонины, чтобы они проходили через сито 5000 отв/см²; порошки затворял 30% воды и изготовлял из них лепешки тем же способом, который применяется при изготовлении образцов для испытания на равномерность изменения объема. Полученные образцы в течение 24 час. хранились во влажной среде, после чего

они помещались в воду. Для суждения о достигнутой прочности служило сравнение с лепешками из портландцемента одинаковой величины и одновременно изготовленными.

Как указывает В. Н. Онг ⁽²⁾, такая проба дает лишь приближенные качественные данные, позволяющие судить о том, имеется ли ясно выраженное гидравлическое твердение или же оно не наступает.

Во всех более поздних литературных источниках, посвященных гидравлическим свойствам γ - C_2S , нам не удалось найти оснований для вывода об отсутствии вяжущих свойств γ -формы двухкальциевого силиката.

Вследствие всего изложенного мы поставили перед собой задачу синтезировать в лабораторных условиях γ - C_2S и изучить его вяжущие свойства. С целью разрешения поставленной задачи было синтезировано несколько партий β - и γ -форм двухкальциевого силиката. В качестве исходного сырья брали: молотый вольский песок, х. ч. углекислый кальций, х. ч. кремнекислоту. Синтез минералов производился по методике, описанной в работе Ю. М. Бутта ⁽³⁾.

Результаты химического анализа полученных клинкерных минералов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Содержание окислов (в %)

№№ образцов	SiO_2	R_2O_3	CaO	Сумма
1	35,06	1,19	63,02	99,27
2	33,62	0,87	65,48	99,97
3	33,74	0,11	865,37	99,22

Образец № 1 — β - C_2S , полученный из молотого вольского песка и х. ч. углекислого кальция; образец № 2 — γ - C_2S , полученный из молотого вольского песка и х. ч. углекислого кальция; образец № 3 — γ - C_2S , полученный из х. ч. углекислого кальция и х. ч. кремнекислоты.

* Экспериментальная часть данной работы выполнялась при участии Е. И. Варениковой.

Все три продукта измельчали до полного прохождения материала через сито 4900 отв/см². Из измельченного материала изготавливали образцы для испытания прочности на сжатие. Образцы готовили в виде прессованных кубиков размером 2 × 2 × 2 см под давлением 400 кГ/см² из раствора 1:1 с вольским песком фракции, прошедшей через сито 256 отв/см² и оставшейся на сите 900 отв/см². При прессовании добавляли 10% воды. Кубики после изготовления хранили во влажной среде. Результаты испытания образцов на сжатие представлены в табл. 2.

Полученные результаты позволили заключить, что γ -C₂S обладает вяжущими свойствами даже несколько большими, чем β -C₂S. Об этом свидетельствует рост прочности образца № 3, полученного из химически чистых реактивов. Прочность образца № 2, приготовленного из молотого вольского песка и х. ч. углекислого кальция, меньше прочности образцов № 1 (β -C₂S) и прочности образца № 3.

Таблица 2

Предел прочности на сжатие (кГ/см²)

№№ образцов	3 суток	7 суток	28 суток	3 мес.
1	6	9	21	121
2	2	2	3	62
3	7	9	26	165

Окислы железа могут играть роль стабилизатора и способствовать сохранению двухкальциевого силиката в β -форме. Как показывают результаты химического анализа готовых продуктов, образец № 2 содержит такое количество железа (оно определялось в сумме полуторных), которое уже может оказывать заметное влияние на процесс минералообразования.

Снижение прочности образца № 2 по сравнению с прочностью образцов №№ 1 и 3 позволяет предполагать, что совместное присутствие γ -C₂S и β -C₂S сказывается отрицательно на процессе твердения такой смеси.

Для подтверждения этого предположения были изготовлены кубики размером 2 × 2 × 2 см для испытания прочности на сжатие из механической смеси образцов №№ 1 и 3. Результаты этих испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

Предел прочности на сжатие (кГ/см²)

Образцы	3 суток	7 суток	28 суток	3 мес.
γ -C ₂ S	7	9	26	165
γ -C ₂ S + 5% β -C ₂ S	6	9	20	122
γ -C ₂ S + 10% β -C ₂ S	7	9	21	130
γ -C ₂ S + 25% β -C ₂ S	7	8	19	131
γ -C ₂ S + 50% β -C ₂ S	6	9	21	102
γ -C ₂ S + 75% β -C ₂ S	5	7	22	119
β -C ₂ S	6	9	21	121

На рис. 1 показано графически изменение прочности γ -C₂S в зависимости от добавки β -C₂S (через 3 мес.).

Все эти данные позволяют заключить, что добавка β -C₂S и γ -C₂S действительно снижает прочность последнего. Поэтому можно допустить, что образование смеси β -C₂S и γ -C₂S в процессе обжига также отрицательно сказывается на прочности смешанного продукта.

На графике рис. 1 наблюдаются два минимума (1 и 2). Минимум соответствует отношению количеств γ -C₂S: β -C₂S = 1:1, при котором смесь имеет наименьшую прочность. Минимум 2 образуется, вероятно в результате еще не изученных особенностей соединения γ -C₂S.

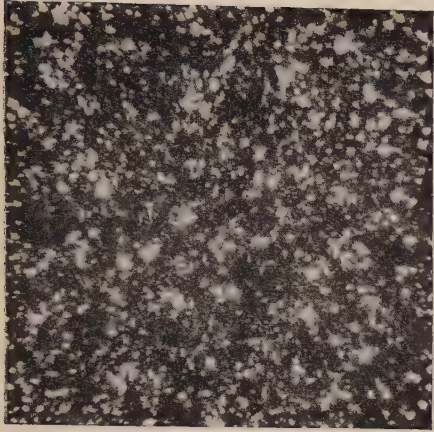


Рис. 2

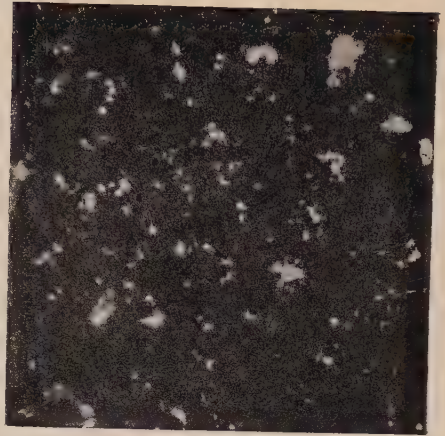


Рис. 3

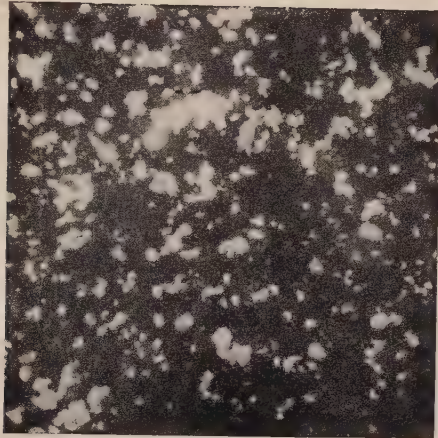


Рис. 4

Изучение процесса гидратации исследуемых образцов производилось на микропрепаратах, изготовленных по методу, предложенному В. Н. Юнг-м (2). На рис. 2 представлена микрофотография негидратированного $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (160 \times). Под микроскопом наблюдаются кристаллы $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ с характерными для них оптическими свойствами: кристаллы призматической формы, поляризующие в низких (серых) тонах с ясно выраженной спайностью вдоль длинной оси кристалла.

На рис. 3 представлена микрофотография гидратированного $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (8 дней гидратации). Под микроскопом наблюдается ясно выраженный процесс гидратации: кристаллы $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ в значительной степени покрыты гелеобразным продуктом новообразования, имеющим серовато-желтую окраску в поляризованном свете. Это новообразование является, очевидно, гидросиликатом кальция. Такое предположение может быть обосновано тем фактом, что аналогичное же новообразование наблюдается при гидратации $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

На рис. 4 представлена для сравнения микрофотографии гидратированного $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (8 дней гидратации). На этом микропрепарате также ясно наблюдается образование гелеобразного вещества серовато-желтого цвета, являющегося гидросиликатом кальция на первой стадии процесса гидратации.

Таким образом, настоящая работа позволяет заключить, что чистый продукт $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ обладает вяжущими свойствами, что в нем происходит той же процесс гидратации при затворении с водой, как и у $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Присутствие некоторых примесей в исходных сырьевых материалах при получении $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, в частности полуторных окислов, отрицательно влияет на его прочность. Прочность $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ при этом снижается.

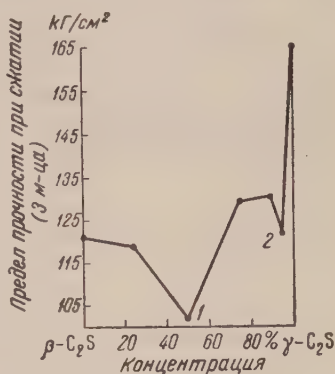


Рис. 1

Поступило
21 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Юнг, Ю. М. Бутти др., Технология вяжущих веществ, 1952.
В. Н. Юнг, Введение в технологию цемента, 1938. ² Ю. М. Бутт, Практикум технологии вяжущих веществ, 1953.

Е. РУКЕНШТЕЙН

О НЕПРЕРЫВНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДЕСТИЛЛЯЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 II 1956)

Рассмотрим жидкость, состоящую из нескольких компонентов и текущую тонким слоем по нагретой поверхности A (см. рис. 1); давление в приборе настолько мало, что расстояние между поверхностью испарения и поверхностью конденсации меньше среднего свободного пробега молекул. В настоящей работе мы установим для случая стационарного режима соотношение между молярным потоком j -компонента пленки жидкости, проходящем в единицу времени через сечение, перпендикулярное к оси x , и расстоянием x . Течение предполагается ламинарным.

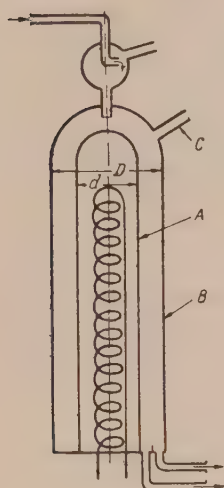


Рис. 1. A — нагретая поверхность. B — охлаждающая поверхность, C — к высокому вакууму

(который считается постоянным); c — общая молярная концентрация; ν — кинематическая вязкость (мы предположим, что она мало изменяется); g — ускорение силы тяжести; δ — толщина слоя жидкости; t — время; индексом δ обозначаем величины для $y = \delta$.

Напишем уравнение непрерывности для j -компонента:

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} + \frac{\partial u c_j}{\partial x} + \frac{\partial v c_j}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} D_j \frac{\partial c_j}{\partial y}. \quad (2)$$

В уравнении (2) мы пренебрегли членом $\frac{\partial}{\partial x} D_j \frac{\partial c_j}{\partial x}$ по сравнению с $\frac{\partial u c_j}{\partial x}$.

Для скорости u воспользуемся выражением

$$u = \frac{g \delta^2}{\nu} \left(\frac{y}{\delta} - \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\delta} \right)^2 \right). \quad (3)$$

3. Метод, употребляемый для решения задачи, поставленной в настоящей работе, внушен нам методом, введенным Карманом в теорию гра-

* x берется вдоль поверхности A , в направлении течения; y — расстояние до поверхности A .

чного слоя (1). Этот метод Кармана был распространен Кружилиным для задач теплопередачи. Будем интегрировать уравнения (2) по y в пределах от 0 до δ и аппроксимировать c_j полиномом. Получим

$$\int_0^{\delta} \frac{\partial c_j}{\partial t} dy + \int_0^{\delta} \frac{\partial u c_j}{\partial x} dy + v_{\delta} c_{j, \delta} = D_j \left(\frac{\partial c_j}{\partial y} \right)_{\delta}. \quad (4)$$

Подставив в (4)

$$\int_0^{\delta} \frac{\partial c_j}{\partial t} dy = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\delta} c_j dy - \frac{\partial \delta}{\partial t} c_{j, \delta}, \quad \int_0^{\delta} \frac{\partial u c_j}{\partial x} dy = \frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\delta} u c_j dy - \frac{\partial \delta}{\partial x} u_{\delta} c_{j, \delta},$$

можно сгруппировать члены уравнения так, что обе части уравнения будут представлять с обратным знаком число молей j -компонента, подающих свободную поверхность через поверхность $[1 + (\partial \delta / \partial x)^2]^{1/2} \approx 1$ единицу времени:

$$\int_0^{\delta} c_j dy + \frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\delta} u c_j dy = D_j \left(\frac{\partial c_j}{\partial y} \right)_{\delta} + c_{j, \delta} \left(\frac{\partial \delta}{\partial t} + u_{\delta} \frac{\partial \delta}{\partial x} - v_{\delta} \right) = -k_{j, \delta} X_{j, \delta}, \quad (5)$$

$$\text{где } k_{j, \delta} = \alpha_j P_{j, \delta} \sqrt{\frac{1}{2\pi M_j R T_{\delta}}}.$$

Можно получить выражение для $\psi \equiv \frac{\partial \delta}{\partial t} + u_{\delta} \frac{\partial \delta}{\partial x} - v_{\delta}$, суммируя уравнение (5) по j *:

$$c_{\delta} \psi = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\delta} c dy + \frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\delta} u c dy. \quad (6)$$

Подставив выражение для ψ из (6) в уравнение (5), получим

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\delta} c_j dy + \frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\delta} u c_j dy = \\ & = D_j \left(\frac{\partial c_j}{\partial y} \right)_{\delta} + \frac{c_{j, \delta}}{c_{\delta}} \left(\frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\delta} c dy + \frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\delta} u c dy \right) = -k_{j, \delta} X_{j, \delta}. \end{aligned} \quad (7)$$

Если ограничиться стационарным режимом, (7) примет вид

$$\frac{d}{dx} \int_0^{\delta} u c_j dy = D_j \left(\frac{\partial c_j}{\partial y} \right)_{\delta} + X_{j, \delta} \frac{d}{dx} \int_0^{\delta} u c dy = -k_{j, \delta} X_{j, \delta}. \quad (8)$$

Если обозначить через N_j молярный поток j -компонента, проходящий единицу времени через сечение, перпендикулярное к оси x , и если учесть, что

$$N_j \approx s \int_0^{\delta} u c_j dy, \quad (9)$$

* В уравнении (6) мы пренебрегли $\sum_{j=1}^m D_j \left(\frac{\partial c_j}{\partial y} \right)_{\delta}$ по сравнению с $\frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\delta} c dy +$

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\delta} u c dy.$$

где s — наружный периметр трубы, по которой течет жидкость, уравнение (8) можно написать в виде

$$\frac{dN_j}{dx} = s D_j \left(\frac{\partial c_j}{\partial y} \right)_s + s X_{j,s} \frac{d}{dx} \int_0^s u c dy = -s k_{j,s} X_{j,s}. \quad (10)$$

Для решения нашей задачи аппроксимируем c_j параболой *

$$c_j = c_{j,s} + h \delta^2 \left(\left(\frac{y}{\delta} \right)^2 - 1 \right), \quad (11)$$

которая удовлетворяет условиям

$$\left(\frac{\partial c_j}{\partial y} \right)_{y=0} = 0; \quad (c_j)_{y=s} = c_{j,s}. \quad (12)$$

Мы определили h , вводя в (9) выражение для c_j из (11):

$$h \delta^2 = \frac{20}{11} c_{j,s} - \frac{60}{11} \frac{\nu N_j}{s g \delta^3}. \quad (13)$$

Таким образом,

$$c_j = c_{j,s} + \left(\frac{20}{11} c_{j,s} - \frac{60}{11} \frac{\nu N_j}{s g \delta^3} \right) \left(\left(\frac{y}{\delta} \right)^2 - 1 \right). \quad (14)$$

Вычисляя при помощи (14) производную $(\partial c_j / \partial y)_s$ и подставляя результат в (10), получаем

$$X_{j,s} = \frac{\frac{120}{11} \frac{\nu D_j N_j}{s g \delta^4}}{\frac{40}{11} \frac{D_j c_{j,s}}{\delta} + \frac{d}{dx} \int_0^s u c dy + k_{j,s}}. \quad (15)$$

Предполагая, что общая концентрация c изменяется мало **, и принимая для скорости u соотношение (3), из $\sum_{j=1}^m N_j \approx s \int_0^s u c dy$, получаем

$$\sum_{j=1}^m N_j \approx \frac{c s g \delta^3}{3 \nu}.$$

Соотношение (15) можно написать также в следующем виде:

$$X_{j,s} = \left[1 + \frac{11}{40} \frac{1}{D_j c s} \left(\frac{3 \nu}{c s g} \right)^{1/2} \left(\sum_{i=1}^m N_i \right)^{1/2} \frac{d \sum_{i=1}^m N_i}{dx} + \right. \\ \left. + \frac{11}{40} \frac{k_{j,s}}{c D_j} \left(\frac{3 \nu}{c s g} \right)^{1/2} \left(\sum_{i=1}^m N_i \right)^{1/2} \right]^{-1} \left(N_j / \sum_{i=1}^m N_i \right). \quad (15')$$

* Выражение (11) можно применять только начиная со значений x , для которых θ_D т. е. время, необходимое для того, чтобы жидкость прошла расстояние x , больше θ_D т. е. больше времени, необходимого для диффундирования сквозь толщину δ жидкости. Если $\theta_D \ll \theta_l$, где θ_l — время, за которое жидкость проходит высоту l поверхности l мы не делаем слишком большой ошибки, если используем выражение (11) начиная с $x = 0$. В этом случае наш конечный результат справедлив. Если условие $\theta_D \ll \theta_l$ не выполняется, наш конечный результат остается справедливым, начиная со значения x , где $\theta \approx \theta_D$, при том условии, что мы рассмотрим эту точку как начало отсчета для x . Знаком 0 обозначим в этом случае значения в этой точке.

** Если это условие не выполняется, заменим c некоторым средним значением.

Вводя выражение для $X_{j, \delta}$ в уравнение (10) и обозначая $\sum_{i=1}^m N_i = \varphi$, получим

$$\frac{d \ln N_j}{dx} = -\frac{1}{\varphi} \frac{sk_{j, \delta}}{1 + \frac{11}{40} \frac{1}{D_j c s} \left(\frac{3\nu}{c s g}\right)^{1/2} \varphi^{1/2} \frac{d\varphi}{dx} + \frac{11}{40} \frac{k_{j, \delta}}{c D_j} \left(\frac{3\nu}{c s g}\right)^{1/2} \varphi^{1/2}}. \quad (16)$$

Предполагая, что температура $T_\delta(x)$ мало изменяется с x , получим

$$N_j = N_{j, 0} \exp \left[-sk_{j, \delta} \int_0^x \frac{dx}{\varphi(x) \beta_j(x)} \right], \quad (17)$$

где $N_{j, 0}$ — значение N_j для $x = 0$ и

$$\beta_j(x) \equiv 1 + \frac{11}{40} \frac{1}{D_j c s} \left(\frac{3\nu}{c s g}\right)^{1/2} \varphi^{1/2} \frac{d\varphi}{dx} + \frac{11}{40} \frac{k_{j, \delta}}{c D_j} \left(\frac{3\nu}{c s g}\right)^{1/2} \varphi^{1/2}. \quad (18)$$

Суммируя уравнение (17) по j , получим уравнение

$$\varphi(x) = \sum_{j=1}^m N_{j, 0} \exp \left[-sk_{j, \delta} \int_0^x \frac{dx}{\varphi(x) \beta_j(x)} \right]. \quad (19)$$

Если положить в первом приближении $\beta_j(x) \approx \beta_j(0)^*$ и обозначить $\Phi(x) \equiv \int_0^x \frac{dx}{\varphi(x)}$, получим:

$$\varphi \equiv \frac{dx}{d\Phi} \approx \sum_{j=1}^m N_{j, 0} \exp \left[-\frac{sk_{j, \delta}}{\beta_j(0)} \Phi \right], \quad (20)$$

и, следовательно,

$$x \approx \sum_{j=1}^m \frac{N_{j, 0} \beta_j(0)}{sk_{j, \delta}} \left(1 - \exp \left[-\frac{sk_{j, \delta}}{\beta_j(0)} \Phi \right] \right). \quad (21)$$

Исключая Φ из (21) при помощи одного из соотношений

$$N_i \approx N_{i, 0} \exp \left[-\frac{sk_{i, \delta}}{\beta_i(0)} \Phi \right], \quad i = 1, 2, \dots, m,$$

получим

$$x \approx \sum_{j=1}^m \frac{N_{j, 0} \beta_j(0)}{sk_{j, \delta}} \left(1 - \left(\frac{N_i}{N_{i, 0}} \right)^{\frac{k_{j, \delta} \beta_i(0)}{k_{i, \delta} \beta_j(0)}} \right). \quad (22)$$

Бухарестский
политехнический институт

Поступило
5 VII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Карман, Zs. angew. Math. u. Mech., **1**, 235 (1921). ² G. Krujilin, Techn. Phys. USSR **3**, 183, 311 (1936) (цит. по E. Eckert, Introduction to the Transfer of Heat and Mass, N. Y., 1950).

* Мы пока не можем уточнить, насколько ограничивающим является наше приближение. Фактор $(d\varphi/dx)_{x=0}$, который входит в выражение $\beta_j(0)$, представляется соотношением $(d\varphi/dx)_{x=0} = -s \sum_{j=1}^m k_{j, \delta} X_{j, \delta}(0)$, где $X_j(0)$ — молярная доля j -компонента для $x = 0$.

В. А. ГРОССГЕИМ

РАЗРЕЗ МИОЦЕНА БАССЕЙНА р. ЗЫБЗА (СЕВ.-ЗАП. КAVKAZ)

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 28 XI 1955)

В результате проведения горных работ за последние годы был изучен разрез моноклинально залегающего миоцена в бассейне р. Зыбза. Поскольку на большом протяжении отложения миоцена закрыты трансгрессивно залегающими понтическими слоями и до настоящего времени нет их описания в литературе, мы полагаем, что излагаемые ниже данные должны представлять несомненный интерес.

Все определения моллюсков выполнены Н. Н. Порошиным, а фораминифер и остракод — Н. Н. Борисенко, А. Я. Будановой, Г. А. Малышек и А. Г. Кагальницкой.

Палеогеновые и нижнемиоценовые (верхний майкоп) отложения здесь образуют антиклинальную складку очень сложного строения. Свод складки размыт до среднего эоцена. Среднемиоценовые отложения с большим угловым несогласием перекрывают моноклинально эту погребенную структуру.

Надо отметить, что наиболее полными являются самые северные разрезы, в которых отсутствуют следы перерывов и несогласий. К югу все выделенные стратиграфические подразделения становятся трансгрессивными и на более древних залегают с размывом.

Разрез начинается с чокракских отложений. Лишь в одном пункте в основании среднего миоцена на севере встречен мергель небольшой мощности, содержащий *Bolivina tarchanensis* Subb. et Chutz., *B. ex gr. floridana* Cushman, *Globigerina tarchanensis* Subb. et Chutz., радиолярии, обломки пелелипод и др.

Чокракские отложения представлены в основном темными глинами, вскипающими или (реже) не вскипающими с кислотой. Глины большей частью жирные или тонкополосчатые (за счет тончайших прослоечков алевроитового материала), реже — тощие. Часто наблюдаются тонкие прослои (измеряемые миллиметрами) алевролитов и «плоскостных» т. е. таких, в которых плоская галька ориентирована параллельно напластованию) песчаников и гравелитов. Изредка отмечаются прослои глинистой брекчии, содержащей остроугольные гальки доломитов. В породах чокрака встречены *Bittium digitatum* Zh., *B. scabrum* Ol., *Actaeon ventosus* Bajar., *Trochus nefas* Koles., *T. pictiformis* Andrus., *T. kertschensis* Jsp., *Cerithium cattleyae* Baily, *Bulla lajonkaireana* Bast., *Nassa contusa* Zh., *N. miocenica obliqua* Schwetz., *N. colorata* Eichw., *Sanbergina praeroxolanica* Zh., *Meretrix rudis* Poli, *Mohrensternia nitida* Zh., *M. cf. subprotogena*, *Cylichna melitopolitana* Sok., *Potamides orientalis* Andrus., *Rissonia substriata* Zh., *Ervilia praepodolica* Andrus., *E. pusilla* Phil., *Cardium facetum* Zh., *C. hilberi* Andrus., *C. cubanicum* Zh., *C. pseudomulticostatum* Zh., *Arca turonica* Dujard., *Raphitoma pachipleura* Zh., *Corbula gibba* Ol., *Odostomya lucida* Bajar., *Chama toulai* David., *Spaniodontella intermedia* Andrus., *Ostrea* sp., *Donax* sp., *Spirialis nucleatus* Zh.

Кроме того, здесь отмечены *Miliolina akneriana* (Orb.) var. *rotunda* Gerke, *M. akneriana* (Orb.) var. *longa* Gerke, *M. caucasica* Bogd., *M. austriaca* Orb. var. *eggeri* Bogd., *Sigmoilina tschokrakensis* Gerke, *S. coelata* Costa, *Articulina* sp., *Guttulina* aff. *lactea* (Walker et Jones), *G. aff. orientalis*

Cushman et Ozawa, *Nonion boueanum* (Orb.), *Elphidium* sp., *Bulimina* sp., *Virgulina* sp., *Bolivina tarchanensis* Subb. et Chutz., *Discorbis* sp., *Entosolenia* sp., *Rotalia beccarii* (L.), *Loxosconcha* aff. *carinata* Lnkls, *Spirialis* sp., обломки офиур, отолиты рыб и мшанки.

Мощность чокракских отложений колеблется от нуля до нескольких десятков метров.

Караганские отложения начинаются горизонтом глинистой брекчии, выше которой залегает однообразная толща чередования глин, алевролитов и доломитизированных мергелей. Глины обычно темно-серые с зеленоватым оттенком, жирные, некарбонатные, тонко- и ровнослойчатые. Развита также и серые известковистые тонко- и ровнослойчатые глины с небольшой примесью алевролитового материала. Глины второго типа образуют тончайшее переслаивание с алевролитами; толщина последних измеряется в таком случае миллиметрами, а глин — несколькими величинами. Иногда обе породы развиты поровну или же алевролиты получают преобладание. Отмечаются также неслоистые алевролиты без видимой текстуры, образующие пласты до нескольких сантиметров толщиной. Известное распространение имеют серые равно- и тонкопослойчатые слабо доломитизированные плотные мергели с многочисленными рыбными остатками и детритусовыми ракушками, состоящие из обломков и целых раковин *Spaniodontella*, перемешанных с песчаным материалом.

Встречены *Spaniodontella pulchella* Baily, *Mohrensternia barbotii* Andrus., *Sandbergeria sokolovi* Andrus. и *Pectinariopsis*, построенные из очень мелких ракушек пелеципод или песчинок и редкие фораминиферы: *Nonion martkobi* Bogd., *N. subgranosus* Egger, *N. aff. punctatus* (Orb.), *Rotalia* ex gr. *beccarii* (L.), *Discorbis* sp., *Cassidulina* sp., *Bolivina* sp., *Cibicides* sp., *Miliolina* sp., *Cristellaria* sp., *Guttulina* aff. *lactea* (Walker et Jones), *Elphidium* sp. Нередко встречаются остракоды *Cythere* sp., *Loxosconcha* sp., *Darwinula* sp., а также спикулы губок, отолиты рыб, кости и чешуя рыб и растительные обуглившиеся остатки. Иногда встречаются отпечатки листьев.

Мощность караганских отложений от 0 до 200 м; она увеличивается в северном направлении.

В северной части района, там, где разрез восстанавливается полностью, выделяются конкские слои, представленные светлыми известковистыми слоистыми глинами с прослоями мелких конгломератов. В глинах встречена богатая ассоциация фораминифер: *Miliolina consobrina* (Orb.), *Articulina* aff. *gibbosula* (Orb.), *Lagenidae*, *Entosolenia* sp., *Nonion* aff. *punctatum* (Orb.), *N. ex gr. martkobi* Bogd., *N. soldanii* (Orb.), *Nonionella* sp., *Elphidium macellum* (Ficht et Moll), *E. ex gr. angulatum* (Egger), *E. ex gr. kudakoense* Bogd., *Buliminella* aff. *elegantissima* (Orb.), *Bulimina* ex gr. *coprolitoides* Andrae, *Bolivina* ex gr. *floridana* Cushman, *Discorbis* sp., *Rotalia beccarii* (L.), *Patellina* sp., *Cassidulina* sp., *Cassidulinella* sp., *Cythere* sp., *Cythereis* sp., *Xestoleberis* sp., спириалисоподобные раковины с завитком по часовой стрелке, мелкие давленные пелециподы, спикулы губок, мшанки и рыбы остатки.

Мощность конкских слоев 10—15 м.

Сарматские отложения отчетливо делятся на три литологических комплекса, повидимому, соответствующих отделам сарматского яруса.

Нижняя часть сармата на большей части изученной площади представлена конгломератами. На самом юге это глинистая брекчия, состоящая из остроугольных обломков различных пород палеогена и мела (главным образом глин), а также кусков кавернозного доломита. Цементом служит песчано-глинистая и песчаная масса, иногда с органическим детритом (битая ракушка). Материал цемента разнотекстурированный, цемент распределен неравномерно. В северном направлении характер конгломерата меняется, в нем становится меньше глинистых компонентов и больше галек плотных пород, вплоть до кварцевых окатышей. Сами конгломераты иногда отличаются

ольшой плотностью. В ракушняковом детрите встречаются иногда целые раковины, чаще всего сарматские формы (*Vuccinum corbium* Orb. var. *seudoboscata* Kolesn.), а также переотложенные чокракские и караганские моллюски.

В северном направлении среди конгломератов появляются прослои глины и песчаников. В западном направлении конгломераты выклиниваются, и нижняя часть сармата представлена чередованием песков и глины. Глины серые, известковистые, тощие, ровнослойчатые (слоистость за счет тончайших пропластков алевропелита) с линзами алевролитов. Нижняя часть сармата бедна фауной. Здесь встречена только *Nonion* aff. *punctatus* (Orb.), *Discorbis* sp., обломки остракод и пелеципод, а также отолиты рыб.

Средняя часть сармата более однообразна по своей фациальной характеристике. Слои, залегающие над конгломератовым горизонтом, представлены в основном серыми известковистыми глинами, иногда с включениями тонкозернистых мергельных известняков, иногда песчанистыми, часто с прослоями алевролитов. Прослои глинистой брекчии представляют редкость. В глинах встречаются *Miliolina cubanica* Bogd., *M. consobrina* (Orb.), *Nonion subgranosus* (Egger), *N. martkobi* Bogd., *N. aff. punctatus* (Orb.), *Elphidium macellum* (Fichtel et Moll), *E. crispum* (L.), *E. angulatum* (Egger), *E. aculeatum* (Orb.), *E. subumbilicatum* (Cr.), *E. regina* (Orb.) var. *Caucasica* Bogd., *Entosolenia ex gr. marginata* (Walker et Bous.), *Cythereis kolesnikovii* Schn., *Loxococoncha* sp.

Еще более высокие слои сармата представлены песчано-глинистой толщей, состоящей из серых известковистых глины с примесью алевролитового материала с прослоями алевролитов толщиной в 1—3 см, расположенными через 3—5 см. Изредка отмечаются небольшой мощности подводно-оползневые зоны, в которых принимают участие породы той же свиты. Фауны эта часть разреза не содержит, за исключением редких отолитов и переотложенных фораминифер. Мощность сармата изменяется от нуля на юге до 350 м на севере.

В основании меотиса залегает пачка мощностью около 40 м, обогащенная конгломератами. Она представляет собой чередование конгломератов и песчано-глинистых пакетов. Конгломераты состоят из пород плейстоцена и палеогена. Чем далее к северу, тем больше содержание первых. Конгломераты переслаиваются с серыми известковистыми (есть и неизвестковистые разности) глинами, содержащими небольшую примесь алевролитового материала, и с алевролитами.

Выше этой пачки залегает однообразная толща серых известковистых глины с прослоями алевролитов. Из моллюсков в отложениях меотиса встречаются *Ervilia minuta* Sinz., *Congeria* sp., *Venerupis abichi* Andrus., *Sindesmya ellinoides* Sinz., *Mohrensternia subinflata* Andrus., *Hydrobia* sp., *Cerithium phosphoranum* Andrus., *Spirorbis* sp. Фораминиферы представлены следующими формами: *Miliolina lucidae* Karrer, *M. seminulum* (L.), *M. consobrina* (Orb.), *M. ludwigi* (Reuss.), *M. brauni* (Reuss.), *M. seminulum* (L.) var. *maeotica* Gerke, *Elphidium kudakoense* Bogd., *E. macellum* (Fichtel et Moll), *E. angulatum* (Egger), *Nonion* aff. *punctatus* (Orb.), *Dendritina* sp., *Discorbis* sp., *Rotalia beccarii* (L.), *Cassidulina* sp. Остракоды: *Xestoleberis maeotica* Schn., *Bythiocypris* sp., *Loxococoncha petasus* Schn., *L. data* Schn., *Cythere palimpsesta* Liv., *C. truncata* Schn., *Cytheridea prosa littoralis* (Brady).

Общая мощность меотиса около 100 м. Неясным остался характер залегания доломитов (доломитизированных известняков), встреченных в отложениях среднего миоцена, и низов сармата. Возможно, что они залегают в виде рифовых массивов, однако для окончательного решения этого вопроса еще не хватает данных.

О. И. ЗЕЛЕНОВА и И. М. ВОЛОВИКОВА

ТУФОГЕННЫЕ ПОРОДЫ В МОРСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ АЛАЙСКОГО ЯРУСА ТАДЖИКСКОЙ ДЕПРЕССИИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 22 XI 1955)

Туфогенные породы в палеогеновых отложениях Таджикской депрессии ранее не были известны. О. И. Зеленовой при полевых работах 1954 г. в восточной части депрессии были обнаружены туфогенные породы в двух разрезах алайского яруса палеогена. В разрезе хребта Джилян-Тау, расположенном в 35 км к западу от г. Куляб (см. рис. 1), найдены среди отложений алайского яруса прослой пеплового туфа мощностью 10 см и прослой туффита мощностью 1,7 м. В 60 км к северо-востоку от хр. Джилян-Тау в южной части Вахшского хребта у кишлака Хорма также найдены два прослоя туфогенных пород, мощностью 5 см и 0,4 м. Кроме того, в разрезе хр. Туюн-Тау (130 км к юго-западу от хр. Джилян-Тау) обнаружен прослой монтмориллонитовой глины мощностью 0,4 м, сохранившей реликтовую пепловую структуру.

В разрезе алайского яруса восточной зоны депрессии, куда относятся хребты Вахшский и Джилян-Тау, выделяются три горизонта:

Al_1 — известняки светлые, крепкие, преимущественно органогенные и хемогенные. В нижней части обильная фауна *Turkostrea turkestanensis* Rom., в верхней части встречаются прослой доломита. Мощность 12—24 м.

Al_2 — переслаивание красновато-бурых и зеленовато-серых глин, тонких песчаников, алевролитов с прослоями гипса в нижней части. Мощность 65—77 м.

Al_3 — известняки-устричники, состоящие главным образом из *Turkostrea turkestanensis* Rom., переслаивающиеся с темными карбонатными глинами. Мощность 30—80 м.

Прослой туфогенных пород приурочены к среднему (Al_2) и верхнему (Al_3) горизонтам алайского яруса. В среднем алае прослой пеплового туфа залегает среди красноцветных глинисто-алевритовых загипсованных пород в 73 м выше подошвы яруса.

В верхнем алае туффиты залегают на 27 м ниже кровли алайского яруса между двух прослоев известняка-устричника.

Монтмориллонитовые глины хр. Туюн-Тау приурочены к верхнеалайскому горизонту, разрез которого представлен в основном глинистыми породами с подчиненными прослоями известняка.

Наиболее хорошо выражены туфогенные породы в разрезе хр. Джилян-Тау (разрез описан на восточном склоне хребта вблизи высоты 1768,9 м). В песчано-алевритовой загипсованной толще среднего алая там встречена плотная слоистая порода светлозеленого цвета, который по краям переходит в фиолетовую окраску. Под микроскопом * видно, что порода состоит из осколков вулканического стекла и кристаллов плагиоклаза; структура ее осколочная. Обломки стекла, как видно на микрофотографии туфа (см. рис. 2), составляют до 80% объема и представлены выпуклыми и вогнутыми части-

* Микроскопическое описание пород выполнено И. М. Воловиковой.

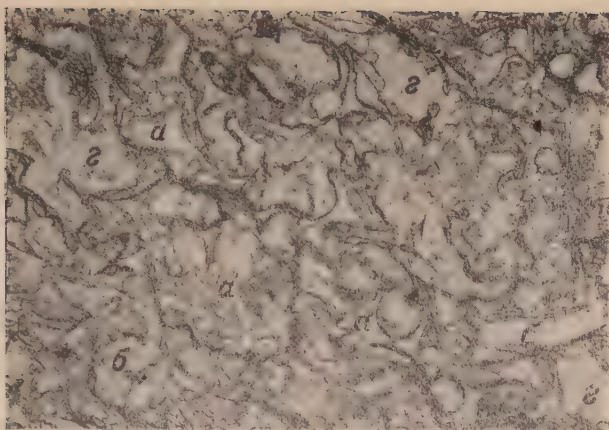


Рис. 2. Пепловый туф (хр. Джилан-Тау, Al_2). *a* — обломки вулканического стекла; *б* — кристаллы плагиоклаза; *з* — выделения гипса. 46 \times

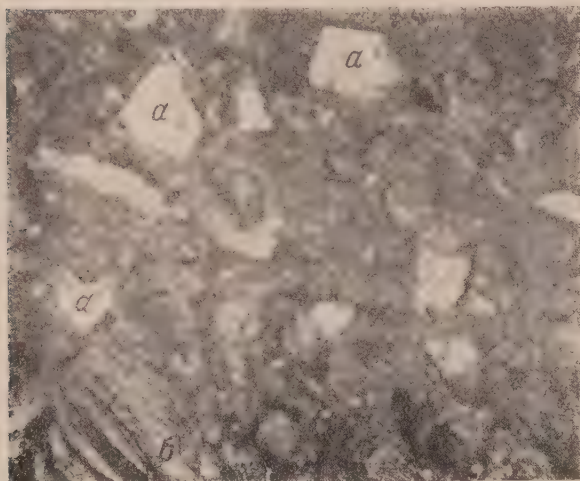


Рис. 3. Туффит (хр. Джилан-Тау, Al_3). *a* — обломки кристаллов плагиоклаза; *б* — биотит. 20 \times

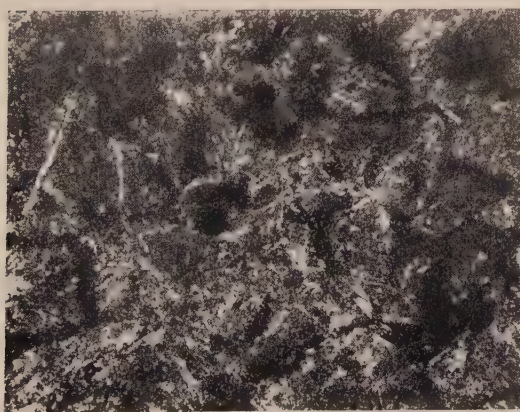


Рис. 4. Монтмориллонитовая глина с реликтами пепловой структуры (хр. Туюн-Тау, Al_3).
Николи \times . 90 \times

ами (а) размерами до 0,1 мм с остроугольными окончаниями. В проходящем свете частицы бесцветны, при скрещенных николях видно, что они изоропны. Некоторые обломки частично или полностью хлоритизированы, затеены очень мелкими чешуйками светлозеленой окраски с низкими темными или серыми цветами интерференции. Кристаллы плагиоклаза (б) занимают около 10% объема породы, они всегда имеют остроугольную форму, размер 0,05—0,1 мм в поперечнике. Часть зерен имеет полисинтетическую форму.

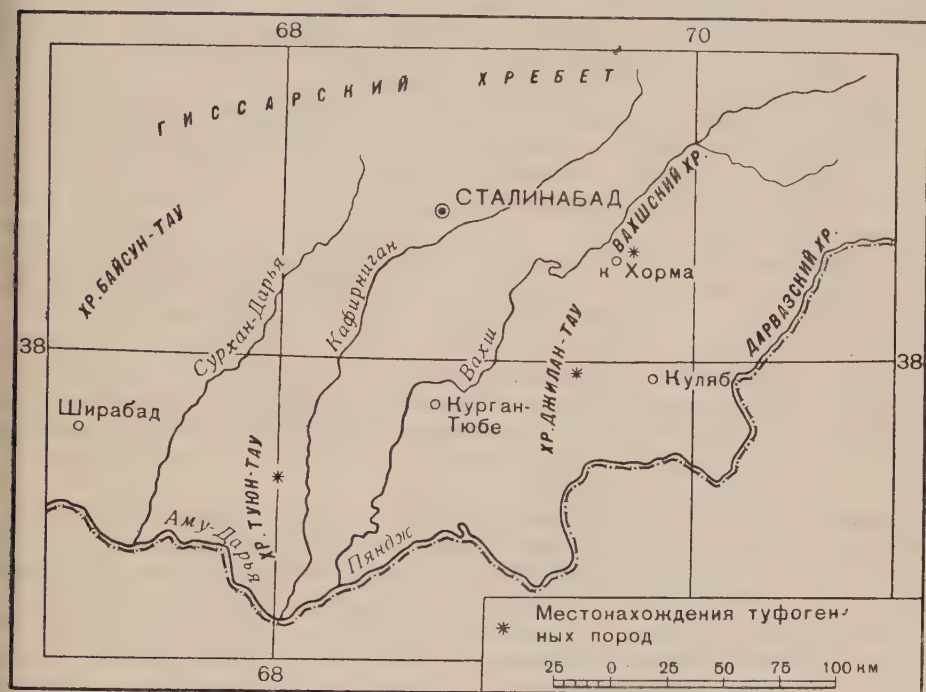


Рис. 1. Местонахождения туфогенных пород в отложениях алайского яруса Таджикской депрессии

еское двойникование с максимальным симметричным угасанием 9—10°, что соответствует олигоклазу № 28—29; другие зерна имеют угасание 2—13°, т. е. представляют собой андезин № 32. Встречаются также не двойникованные зерна, их принадлежность к плагиоклазу определяется только по двусосности. Все без исключения зерна плагиоклаза лишены вторичных минералов, они чистые, стекловидные.

В пепловом туфе присутствуют также крупные (до 0,2—0,3 мм) лапчатые выделения гипса (г), по всей вероятности, являющиеся эпигенетическим образованием.

В этом же разрезе среди известняков-устричников верхнего алая залегает прослой туффитов, представляющих собой очень крепкую, светлосеющую тонкослоистую (3—5 см) породу. Туффиты имеют раковистый излом, при ударе острооскольчатый, внешне весьма сходны с кремнем. Некоторые прослои чистые стекловатые, на изломе других видны темные точечные включения.

Под микроскопом (рис. 3) порода имеет витрокристаллокластическую структуру и состоит из обломков слабокристаллизованного стекла с разбросанными по нему обломками кристаллов плагиоклаза (а) и биотита (б). Основная масса имеет пепловую структуру; обломки вулканического стекла в проходящем свете коричневатожелтые, светлые; при скрещенных николях они черные непросвечивающие или раскристаллизованные очень слабо. Обломки часто имеют дугообразную и рогульчатую форму, обычно

но они угловатые или угловато-округлые. Пепловые частицы имеют продольные размеры до 0,3 мм, они тесно соприкасаются между собой. Включения обломков минералов составляют 10—12% породы, из них больше трех четвертей падает на плагиоклазы. Обломки кристаллов плагиоклазов чистые, в проходящем свете прозрачные, большей частью полисинтетически сдвинуты. Показатель преломления их выше, чем у канадского бальзама; максимальный угол угасания в зоне симметрии 17° , что соответствует андезиту № 35. Размеры обломков до 0,2—0,3 мм. Биотит находится в породе в меньшем количестве, чем плагиоклаз. Это коричневато-бурые листочки около 0,1 мм в поперечнике при длине 0,3—0,5 мм. Как обычно, характерна тонкая спайность вдоль удлинения. Плеохроирует от соломенно-желтого по N_p до густо коричневого по N_g , двупреломление высокое. Имеется несколько обломков кварца размерами около 0,1 мм с волнистым угасанием.

Несколько иначе выглядит прослой туффита среди органогенно-детритивного известняка с фауной устриц в разрезе у кишлака Хорма. Он имеет голубоватую, местами с зеленоватым оттенком окраску, матовый излом. Порода слоистая (3—5 см), очень крепкая, с острыми режущими гранями. Поверхность ее довольно однородная, хотя происходит постепенное изменение окраски от светлоголубой до более темной зеленоватой.

Под микроскопом видно, что порода состоит из светлого серовато-желтого вулканического стекла, имеющего показатель преломления $1,510 \pm 0,002$ и пепловую структуру. Большая часть стекла изотропна, местами можно различать микрофельзитовую массу. Изредка можно разглядеть удлиненные серповидные и рогульчатые пепловые частицы размером до 0,1 мм, состоящие из изотропного стекла.

Промежутки между пепловыми частицами лучше раскристаллизованы. Довольно равномерно по основной массе разбросаны карбонатные включения обычно лапчатой причудливой формы величиной до 0,2 мм. Иногда эти кристаллы собраны в более крупные агрегаты, прослоев они не образуют.

В небольшом количестве по породе разбросаны мелкие (до 0,05 мм) обломочки полевых шпатов; двойникового строения у них не видно, очертания многих зерен очень расплывчатые, форма обычно угловатая. Изредка встречаются мелкие зерна бурого лимонита, буровато-желтые волокнистые листочки биотита.

Монтмориллонитовые глины, встреченные в разрезе хр. Туян-Тау (в его южном окончании, в гряде Устым-Тау, вблизи отметки 509,0 м), имеют красновато-оранжевую окраску. Глины жирны наощупь, имеют мылоподобный излом, непластичны, в воде сильно разбухают. Под микроскопом среди спутанных волокон можно подметить реликты пепловой структуры в виде игольчатых удлиненных, иногда слегка изогнутых обломков (рис. 4). Монтмориллонитовый состав глин подтвержден кривыми нагревания, рентгеноструктурным и электронномикроскопическим анализом.

Остатки пепловой структуры, свидетельствующие о туфогенной природе глины, позволяют параллелизовать этот прослой с туффитами других разрезов.

Залегание туфогенных пород среди морских отложений, их слоистая текстура, а также присутствие хемогенного карбоната, распыленного в породе, свидетельствуют о нормально осадочном происхождении туфогенных пород.

В палеогене Средней Азии туфогенные породы были известны ранее в двух пунктах. В ядре Апартакской антиклинали (район р. Ангрэн), где под известняками алайского яруса залегает пласт вулканогенного туфа, а также бейделлитовые глины и опоки, которые Н. П. Петров⁽²⁾ считает продуктом диагенеза вулканического пепла; первичный вулканогенный материал здесь отсутствует. В восточном Туркменистане вблизи г. Кушк (Бадхыз) в средней части алайского яруса среди песчаников и известняков ракушечников залегают покровные андезиты и туфобрекчии⁽¹⁾. Этот район, несмотря на его значительную удаленность (около 600 км), можно, по

димому, рассматривать как возможный источник вулканических продуктов (пеплового материала) для алайских отложений Таджикской депрессии. Однако в связи с тем, что из всех трех пунктов местонахождения туфоглинистых пород в Таджикской депрессии наиболее типичными являются туфы и туффиты разреза хр. Джилан-Тау, обладающие к тому же и наибольшей мощностью, можно думать, что источник пеплового материала был более приближен к этому пункту, чем к другим, т. е. располагался в южном или юго-восточном направлении от района хр. Джилан-Тау. Не исключена возможность, что будущие исследователи палеогена Афганистана и Китая обнаружат этот более близкий очаг вулканизма.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
23 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. С. В я л о в, Изв. Туркменск. фил. АН СССР, № 2 (1946). ² Н. П. П е т р о в, Докл. АН УзССР, 1 (1955).

К. В. МИКЛУХО-МАКЛАЙ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СТРАТИГРАФИИ ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО КАВКАЗА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 28 XI 1955)

1. Верхнепермские отложения на западе Большого Кавказа обнажаются в виде изолированных выходов на северном склоне Главного Кавказского хребта в верховьях рек Лабы и Белой и на южном склоне — в бассейне р. Шахе. В верхнепермских известняках северного склона обильны брахиоподы, пелециподы, гастроподы, кораллы, мшанки, губки и фораминиферы. Особенно многочисленны брахиоподы, среди которых Б. К. Лихаревым было установлено свыше 300 видов⁽⁵⁾. Обычными для указанных пород являются известковые водоросли, весьма близкие к видам, описанным Пиа⁽⁸⁾ из беллерофоновых известняков Карнийских Альп. В известняках южного склона часто встречаются лишь остатки фораминифер из известковых водорослей.

В результате исследований 1947—1952 гг. верхнепермские образования северного склона по литологическим признакам и на основании изучения фораминифер были расчленены автором на четыре горизонта: кутанский, никитинский, уруштенский и абагский⁽⁴⁾. Эти горизонты не удалось полностью проследить в разрезах южного склона в связи с различиями комплексов фораминифер в этих двух районах. Верхнепермские образования южного склона были расчленены на четыре пачки. Нижняя пачка сопоставлялась с кутанским горизонтом, верхние три — с никитинским горизонтом Северного Кавказа.

2. Дополнительное изучение известняков южного склона из коллекций автора и материалов Кавказского геологического управления позволяет уточнить их возраст. Так, известняки с массовыми парафузулинами и псевдофузулинами, залегающие в основании разреза перми, должны относиться к самым верхним горизонтам нижней перми. Верхней перми соответствуют неошвагериновые известняки. В верхней части их обнаружены представители рода *Yabeina*. Последний представляет значительно более высокоспециализированные фузулины, чем неошвагеринины, и по его присутствию, как известно, устанавливается особая фаунистическая зона. Венчается разрез известняками, содержащими единичные остатки «мелких» фораминифер. Граница между нижней и верхней пермью проходит внутри толщи однотипных слоистых известняков и устанавливается фаунистически по появлению неошвагерин. На южном склоне, в районе горы Хуко, как отмечалось⁽³⁾, были обнаружены конгломераты, содержащие гальки известняков с фузулинами нижней и верхней перми. Среди первых были установлены виды, характерные как для низких горизонтов нижней перми (*Schwagerina*, *Pseudofusulina*, *Triticites*), так и для более высоких (*Parafusulina*).

Обобщая полученные данные, схема зонального расчленения перми южного склона может быть представлена в следующем виде (снизу вверх).

Н и ж н я я п е р м ь: а) Зона с *Schwagerina*. Установлены: *Schwagerina s. lato*, *Pseudofusulina* sp., *Triticites ex gr. contractus* Schellw. et

уко. Зона выделяется условно, по фауне из галек конгломератов горы

б) Зона с массовыми *Parafusulina* и *Pseudofusulina*. Характерны виды: *Parafusulina Padangensis* (Lange), *P. pulla* (Lange), *Pseudofusulina caucasica* К. М.-Мацлау и др.

Верхняя пермь: в) Зона с массовыми *Neoschwagerina*. Характерны виды: *Neoschwagerina caucasica* Dutk., *N. hukoensis* К. М.-Мацлау, *N. aff. margaritae* Depr., *N. aff. colaniae* Ozawa, *Nankinella orientalis* К. М.-Мацлау, *N. ex gr. caucasica* Dutk. и др.

г) Зона с *Yabeina*. Присутствуют виды: *Yabeina* sp. nov., *Neoschwagerina hukoensis* К. М.-Мацлау, *Nankinella orientalis* К. М.-Мацлау и др.

д) Зона с единичными перекристаллизованными «мелкими» фораминиферами — представителями *Lagenidae*, *Ammodiscidae*.

3. Сравнение комплексов фораминифер северных и южных разрезов отчетливо показывает существенное их различие. Известняки северного склона характеризуются присутствием массовых «мелких» фораминифер, относящихся главным образом к семействам *Lagenidae*, *Ammodiscidae*, *Textulariidae* и др. Среди фузулинид встречаются также в основном лишь мелкие формы — *Palaeofusulina* и развернутые *Reichelina*, *Parareichelina*, *Odonofusiella* и, реже, более крупные *Eoverbeekina*. В разрезах южного склона «мелкие» фораминиферы сравнительно редки. Известняки содержат многочисленных крупных (до 1 см) фузулинид, среди которых особенно много *Neoschwagerinidae*. В результате этого различия сравнение северного и южного разрезов сильно затруднено. Своеобразный комплекс фораминифер северного склона при полном отсутствии неосвагеринид в коренных породах осложняет также сопоставление верхнепермских образований Северного Кавказа с одновозрастными отложениями других районов Тетиса. Обнаружение неосвагерининовых известняков на южном склоне сделало возможным более точную корреляцию разрезов верхней перми северо-западного Кавказа с соответствующими разрезами средиземноморской перми. При сравнении вертикального распространения основных комплексов фузулинид перми южного склона северо-западного Кавказа, Памира⁽¹⁾, Индокитая⁽⁶⁾ и Японии⁽⁷⁾ можно видеть большое сходство последовательной смены фаунистических зон. Приведенное ниже сопоставление с пермью Северного Кавказа следует рассматривать как наиболее вероятное (см. табл. 1).

Данные изучения фузулинид Крыма указывают на наличие в глыбах пермских известняков фаунистических комплексов, соответствующих зонам *Parafusulina*, *Neoschwagerina* и *Yabeina* южного склона. Интересно отметить, что в этих районах наиболее обильно представлены неосвагеринины, среди которых имеются и общие виды, и сравнительно редкие «мелкие» фораминиферы. Таким образом, сходство комплексов фораминифер южного склона и Крыма значительно больше, чем в обоих изученных районах северо-западного Кавказа. Детальное сопоставление по фораминиферам разрезов перми Большого Кавказа и других районов Тетиса (Альпы, Закавказье и др.) пока не может быть достаточно обосновано из-за их малой изученности.

4. В истории перми Кавказа отчетливо намечаются две различные эпохи. В раннепермскую эпоху море охватывало южную часть северо-западного Кавказа, от района горы Хуко до перевала Эпчик. Севернее указанной области (бассейны Лабы, Белой и Кубани) в это же время в условиях прибрежья шло накопление красноцветных обломочных образований. В позднепермскую эпоху море без перерыва продолжало существовать в районе Хуко и протягивалось на юго-восток несколько далее, чем в раннепермское время, до р. Терек. Данный бассейн имел свободную связь с Закавказским и Крымским и представлял, очевидно, северную окраину Тетиса. На Северном Кавказе, на рубеже ранне- и позднепермских эпох был кратковременный перерыв в осадконакоплении, после чего морская трансгрессия

захватила и более северные районы, верховья рек Лабы, Белой и Кубани. Этот бассейн был, очевидно, отделен грядой северо-западного простирания от открытого моря, что препятствовало свободному сообщению морских

Таблица 1

	Сев.-зап. Кавказ		Памир и Дарваз	Индокитай и Япония
	северный склон	южный склон		
Верхняя пермь	Абагский горизонт	Зона с „мелкими“ фораминиферами	Зона с <i>Reichelina mirabilis</i> (Dutk.)	Зона с <i>Yabeina</i>
	Уруштенский горизонт	Зона с <i>Yabeina</i>		
	Никитинский горизонт	Зона с <i>Neoschwagerina</i>	Зона с <i>Neoschwagerina</i> и <i>Sumatrina</i>	Зона с <i>Neoschwagerina</i>
	Кутанский горизонт			
Нижняя пермь	Верхняя красноцветная толща	Зона с <i>Parafusulina</i> и <i>Pseudofusulina</i>	Зона с <i>Parafusulina</i> и <i>Pseudofusulina</i>	Зона с <i>Parafusulina</i> и <i>Pseudofusulina</i>
	Нижняя красноцветная толща	Зона с <i>Schwagerina</i>	Зона с <i>Schwagerina</i>	Зона с <i>Schwagerina</i>

вод на данной территории. Видимо, этим и объясняется значительное различие ассоциаций фораминифер в верхнепермских известняках северного и южного склонов северо-западного Кавказа. Надо думать, что оба эти района в перми принадлежали одной зоогеографической области⁽²⁾, но разными провинциям.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
26 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Дуткевич, Научные итоги ТПЭ, Изд. АН СССР, 1936. ² А. Д. Миклухо-Маклай, Уч. зап. ЛГУ, геол. сер., 6, № 189 (1955). ³ К. В. Миклухо-Маклай, ДАН, 83, № 2 (1952). ⁴ К. В. Миклухо-Маклай, Фораминиферы верхнепермских отложений Северного Кавказа, М., 1954. ⁵ В. Н. Робинсон, Tr. ВГРО, 226 (1932). ⁶ F. Gübler, M. m. Soc. G. ol. France, Nuov. Sér., 11, fasc. 4, Mém. No. 26 (1935). ⁷ J. Ozawa, J. Fac. Imp. Univ. Tokyo, sect. 2, 2, pt. 3 (1927). ⁸ J. P. ia, C. R., 2 (1937).

Е. И. ТАРАКАНОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ ЭФФУЗИВОВ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ТУРГАЙСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 18 XI 1955)

Вопрос о возрасте эффузивов северной части Тургайской низменности в литературе освещался неоднократно. Однако разные авторы решают этот вопрос по-разному. Так, А. Г. Гокоев⁽⁵⁾, изучая базальтовый покров Убаганского района, пришел к выводу о его нижнемезозойском возрасте. А. Г. Гокоев считает, что вулканические явления здесь протекали после отложения юрских толщ, т. е. в верхнекиммерийскую фазу тектогенеза. А. Г. Бер⁽²⁾ в скважине у истока р. Убаган встретила эффузивные породы, прорывающие тонкослоистые аргиллиты юрского возраста; последние заключают в себе эстерины, остракоды и чешуи рыб. Это послужило для А. Г. Бер прямым указанием на проявление молодой вулканической деятельности. К. Гладковский и др.^(3,4) в этом же районе наблюдали гальки изверженных пород (липаритового порфира и диабазового спилита) в отложениях нижнемелового возраста, а также в песчано-галечниковых отложениях, лежащих в основании юрских осадков. По мнению авторов доюрская кора выветривания залегает на изверженных породах такого же состава. Авторы считают эффузивные породы палеозойскими, ближе неопределимыми образованиями.

А. П. Сигов⁽⁸⁾ рассматривает вопрос о возрасте эффузивов Кушмуруна на основании спорово-пыльцевого анализа переслаивающихся с ними осадочных пород. Автор допускает, что эффузивно-осадочная толща Кушмуруна имеет возраст не древнее верхнепермского, возможно, триас.

Просмотр керн скважин в северной части Эгинсайской депрессии показал, что в отдельных участках депрессии эффузивы (базальты) залегают как вне отложений угленосной толщи, относящейся по возрасту к нижней юре, так и среди отложений более древнего возраста.

В керне скважины № 55, в интервале 72,4—302,0 м, среди базальта встречены прослои аргиллитов и алевролитов, а также включения (ксенолиты) чуждого для.

Спорово-пыльцевой анализ ксенолита угля показал преобладание (90,3%) в комплексе пыльцы хвойных из сем. Pinaceae, преимущественно имитивного строения, а также большое развитие (27,4%) пыльцы сем. Cupressaceae. Папоротники представлены преимущественно спорами осмундовых (17,7%). Такой же комплекс был установлен нами ранее (1952 г.) в угольных пластах Эгинсайского месторождения и датирован нижней юрой. Нижнеюрский возраст угленосных отложений отдельных депрессий рассматриваемого района был установлен также В. Н. Барбашиновой⁽¹⁾ на основании спорово-пыльцевого анализа.

Пласты угля, залегающие выше базальта, характеризуются таким же комплексом спор и пыльцы, что и уголь, заключенный в базальте.

В скважине № 104, расположенной к северу от скважины № 55, у конца депрессии базальт встречен непосредственно под покровными отложениями. Под базальтом залегают углисто-глинистые и глинистые сланцы,

сменяющиеся вниз по разрезу алевролитами, мелкозернистыми песчаниками, реже аргиллитами с многочисленными мелкими включениями слюды. На глубине 130,4 м. встречен углистый аргиллит. Спорово-пыльцевый анализ углистого аргиллита показал резкое преобладание (45,2%) пыльцы кордаитовых растений. Довольно многочисленна (24,4%) пыльца типа древних хвойных (Coniferae). Пыльца сем. Pinaceae и Ginkgoaceae наблюдается в незначительных количествах. Споры папоротников составляют 17,6% общего количества спор и пыльцы.

В комплексе спор и пыльцы из образца углисто-глинистого сланца, залегающего непосредственно под базальтом, резко преобладает (61,5%) пыльца типа древних хвойных (Coniferae); встречаются также формы, переходные от последней к пыльце кордаитовых растений. В подчиненных количествах (12—17%) наблюдаются представители сем. Ginkgoaceae и Pinaceae. Споры папоротников составляют 6%.

Резкое преобладание пыльцы кордаитовых и древних хвойных указывает на то, что полученные комплексы (по скважине 104), безусловно, древнее комплекса спор и пыльцы, определенного по скважине № 55. Следовательно, они древнее нижней юры. Они также старше комплексов, установленных автором ранее (1953 г.) из прослоев угля Карашиликской (расположенной к северо-востоку от Эгинсайской депрессии) и Бурлукской (расположенной на северо-восточной окраине Тургайской низменности) и отнесенных по возрасту к верхнему триасу. Верхнетриасовый возраст отложений Бурлукской депрессии установлен, кроме того, по макрофлоре⁽⁶⁾.

Как видно из изложенного, возраст отложений, подстилающих базальты, древнее верхнего триаса. Спорово-пыльцевый комплекс этих отложений имеет много общего с комплексом спор и пыльцы, установленным А. А. Любер⁽⁷⁾ для пермских (нерасчлененных) отложений Тунгусской флористической области.

Полученные данные, таким образом, свидетельствуют о мезозойском нижнеюрском (скважина № 55) и, повидимому, пермо-триасовом (скважина № 104) возрасте эффузивов северной части Тургайской низменности.

Горно-геологический институт
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
7 VII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Барбашинова, Изв. АН КазССР, № 103, сер. геол., 13 (1951).
² А. Г. Бер, ДАН, 67, № 1, 121 (1949). ³ А. К. Гладковский, А. К. Шарова, А. В. Вторушин, ДАН, 83, № 1, 135 (1952). ⁴ А. К. Гладковский, Е. С. Гуткин, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 105 (1955). ⁵ А. Г. Гокоев, Пробл. сов. геол., № 11, 927 (1937). ⁶ И. И. Горский, Тр. лабор. геологии угля АН СССР, 2, 7 (1954). ⁷ А. А. Любер, И. Э. Вальц, Атлас микроспор и пыльцы палеозоя СССР, 102, 1951. ⁸ А. П. Сигов, ДАН, 95, № 3, 625 (1954).

Ю. Ю. ФОМЕНКО, К. Ф. ЩЕРБАКОВА, Н. Д. АНИСТРАТ и Е. М. МИШУРОВ

**НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ ПОРОД
СРЕДНЕЙ И ВЕРХНЕЙ СВИТ В ПРЕДЕЛАХ РУДОУПРАВЛЕНИЯ
ИМ. ИЛЬИЧА КРИВОРОЖСКОГО БАСЕЙНА**

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 15 XI 1955)

За период изучения геологии Кривого Рога различными исследователями высказывались разные взгляды на геологическое строение бассейна, стратиграфию и тектонику. Одним из важных вопросов стратиграфии бассейна всегда являлся вопрос о взаимоотношениях пород средней и верхней свит Криворожской серии.

С. Конткевич (1883 г.), давший первую стратиграфическую схему метаморфических пород бассейна, указал на несогласное налегание пород сланцевой свиты на железорудную. Несогласие он рассматривал как результат длительного перерыва в отложении. Позднее А. В. Домгер (1884 г.) при расчленении Криворожской серии отрицал несогласие между «железито-кварцитовыми сланцами» и вышележащими пестрыми глинистыми сланцами.

В дальнейшем, А. В. Фаас, А. О. Михальский, Н. И. Свитальский с группой геологов Геолкома и Э. К. Фукс, детализируя стратиграфическую схему А. В. Домгера, признавали отсутствие перерыва в отложениях пород железорудной формации и глинисто-углистых сланцев, перекрывающих их.

В 1933—1935 гг. появилась стратиграфическая схема Ю. Г. Гершойга и И. И. Мартыненко, получившая название «двухпластовой». Авторы этой схемы, возвращаясь к представлениям С. Конткевича, отделяют перерывом отложения верхней сланцевой свиты от средней железорудной.

В дальнейшем, в результате работ большой группы геологов Криворожского геолого-разведочного треста, прерванных Великой Отечественной войной и законченных после войны, была создана новая многопластовая стратиграфическая схема, где также признается несогласное налегание пород верхней свиты на среднюю. По этой схеме до отложения пород верхней свиты произошла изоклинальная складчатость в железистых породах. А. П. Никольский⁽⁴⁾ приходит к выводу, что «отложение пород верхнего отдела происходило после перерыва в осадконакоплении на нескладчатых или слабо складчатых породах среднего отдела».

Я. Н. Белевцев⁽²⁾ объясняет несогласие между породами средней и верхней свит межфазовыми колебательными движениями, в результате которых возникают резкие угловые несогласия.

Фактические материалы, полученные за последние 6—8 лет, позволяют уточнить характер взаимоотношений пород средней и верхней свит. В январе—марте 1955 г. сотрудниками Южной геологосъемочной партии геологосъемочной тематической экспедиции Украинского геолого-разведочного треста при геологической документации горных выработок шахт Явко-Скиповая, Валявко-Северная и им. Калинина в ряде выработок прослежен постепенный переход между породами средней и верхней свит. Детально был изучен контакт пород средней и верхней свит по орту

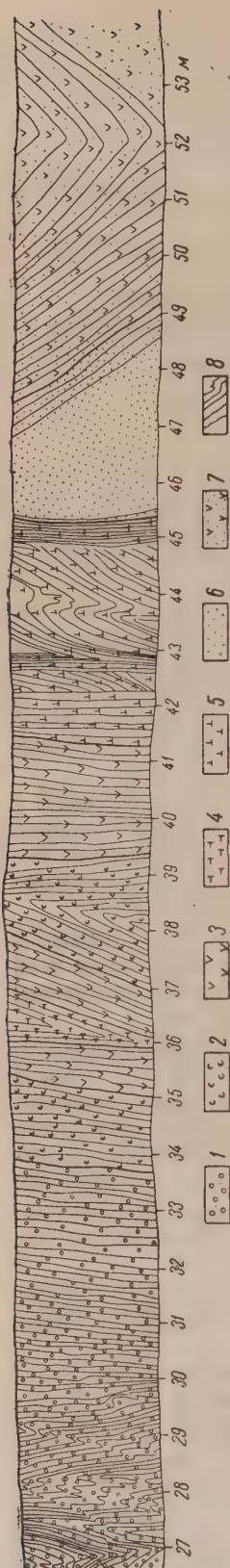


Рис. 1. Зарисовка южной стенки орта 36 горизонта 93 м шахты «Валявко-Скиповая». 1 — джеспилиты мармитовые, 2 — роговики мармитовые, 3 — роговики мармитовые с прослоями красковых сланцев, 4 — красковые и красно-мармитовые сланцы с прослоями мармитового роговика, 5 — мармитовые с прослоями красковых сланцев, 6 — красковые сланцы с прослоями кварцита, 7 — переслаивание кварцитов с красковыми сланцами, 8 — слоистость пород

36 горизонта 93 м на шахте «Валявко-Скиповая» (см. рис. 1). Здесь на протяжении 15–18 м были тщательно просмотрены породы, отобраны образцы, характеризующие постепенный переход железистых пород средней свиты в кварцито-сланцевые верхней свиты. Было произведено макро- и микроскопическое изучение пород.

Ниже приводится описание этих пород направлению с востока на запад. Интервал от устья орта и до 35,5 м представлен гематито-мармитовыми краснополосчатыми роговиками. Участками роговики настолько тонкополосчаты, что приобретают облик джеспилитов. Гематито-мармитовые роговики состоят из прослоев: а) мармитовых синевато-серого цвета с металлическим блеском; б) кварцево-гематитовых вишневокрасного цвета; в) кварцевых серого цвета.

Количество кварцевых прослоев в толще меняется, увеличиваясь к контакту породами верхней свиты. Роговики выщелочены, трещиноваты, и местами собраны мелкие складки.

Существенно кварцевые прослои в железистых роговиках средней свиты характеризуются микрогранобластической (роговикой — по Розенбушу) структурой. На 35,5 м среди гематито-мармитовых роговиков появляются кварцевые прослои переходного типа (микрокварцит), состоящие из неправильных пятен мелкозернистого кварца роговиковой структуры, сочетающихся с образованиями такой же формы крупнозернистого кварца, типичного для кварцитов верхнего отдела.

С продвижением на запад преобладающее значение имеют красковые* и мармито-красковые сланцы, местами сильно обогащенные железом. Однако эти сланцевые прослои чередуются с прослоями гематито-мармитовых роговиков. Количество рудных прослоев в роговиках с продвижением на запад уменьшается по мере увеличения количества кварцевых прослоев, в связи с чем породы становятся безрудными или бедными рудой роговиками.

Чередование прослоев, большей частью представленных микрокварцитами, с подчиненными роговиковыми и сланцевыми прослоями прослеживается до 47 м. Постепенное изменение структуры кварцевых прослоев наблюдается на протяжении 12 м (см. рис. 2, 3,

* Под «краской» в Криворожском бассейне понимается группа красных и бурых гидроокислов железа, представленных гидрогематитом, гидрогетитом, гематитом и другими минералами, находящимися в тесном сочетании с глинистым веществом.

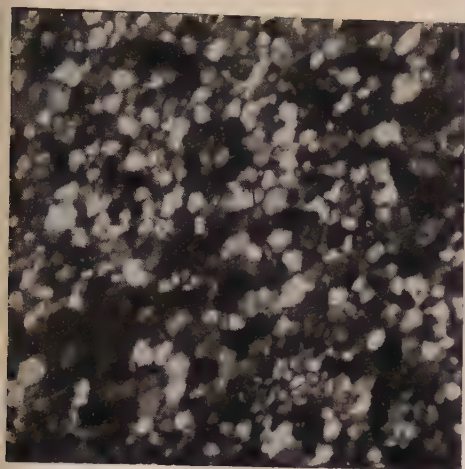


Рис. 2. Гранобластическая структура кварцевого прослая. Николи +

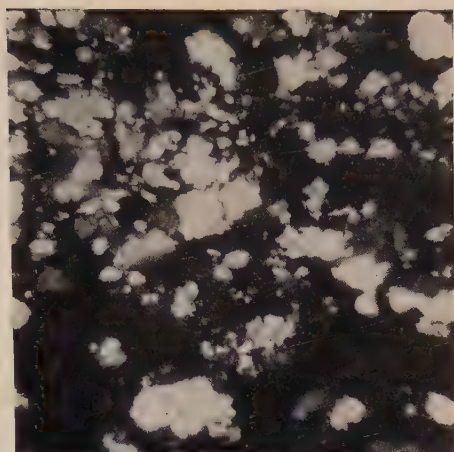


Рис. 3. Бластопсаммитовая структура прослая кварца гетитового сланца. Николи +

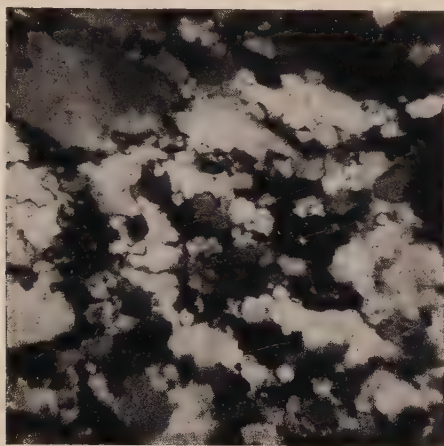


Рис. 4. Бластопсаммитовая структура прослая метапесчаника. Николи +

С 47 м и далее микрокварциты сменяются кварцитами и метапесчаниками, чередующимися с теми же гидрогематитовыми, гидрогетито-гидрогематитовыми сланцами, местами содержащими кристаллы маршита. Мощность слоев кварцита с продвижением на запад увеличивается, сланцевые слои постепенно исчезают, уступая место типичным кварцитам верхней свиты.

Кварциты макроскопически представляют плотную кварцевую породу охристо-красноватого цвета. Под микроскопом они имеют гранобластическую структуру с реликтами бластопсаммитовой.

Описанный постепенный переход от пород средней свиты к породам верхней свиты прослежен по восточному крылу Екатерининской синклинали. На западном крылу этого проследить не представляется возможным, так как контакт между породами средней и верхней свит тектонический. Таким образом, постепенный переход от пород среднего отдела к породам верхнего отдела, описанный нами, характеризуется убыванием количества рудных прослоев, появлением сланцевых прослоев, увеличением их мощности и увеличением количества кварцевых прослоев. Характерно же изменение структуры кварцевых прослоев от микрогранобластической (роговиковой), типичной для средней свиты, через переходные образования (микрокварциты) до кварцитов с явно бластопсаммитовой структурой с неправильными зубчатыми очертаниями зерен кварца.

Повидимому, такие же факты постепенного перехода от средней свиты к верхней имеются в целом ряде других мест Криворожского бассейна, однако они до настоящего времени остаются неизученными.

Наряду с этим нельзя отрицать ряда фактов несогласного залегания пород верхней свиты на средней как в пределах поля шахты «Валявко», так и в других районах бассейна. Эти факты в настоящее время объясняются наличием тектонических несогласий, а не перерывом в отложении (западной борт Екатерининской синклинали, один из карьеров на простирании Шапаковского пласта).

Поступило
16 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Н. Белевцев, Сов. геол., № 2 (1946). ² Я. Н. Белевцев, Изв. АН УССР, сер. геол., № 6 (1952). ³ П. М. К а н и б о л о ц к и й, Петрогенезис пород и руд Криворожского железорудного бассейна, Изд. Черновицкого университета, 1946. ⁴ П. Н и к о л ь с к и й, Тр. лаб. геологии докембрия, 2 (1953). ⁵ Н. И. С в и н о д ь с к и й, Железорудное месторождение Кривого Рога, М., 1932.

А. А. ЧУМАКОВ и П. М. СУХАРЕВИЧ

О ТЕКТОНО-МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЯВЛЕНИЯХ В ЮЖНОЙ ЧАСТИ ДНЕСТРОВСКО-ПРУТСКОГО ВОДОРАЗДЕЛЬНОГО ПЛАТО

(Представлено академиком Н. С. Шатским 18 XI 1955)

До последнего времени представление о геологическом строении южной части Днестровско-Прутского водораздельного плато складывалось только на основании изучения естественных обнажений кайнозойских отложений и анализа общегеологических закономерностей развития смежных регионов Добруджи и Карпат. На геологической карте Днестровско-Прутского междуречья миоценовые, плиоценовые и четвертичные отложения показаны постепенно погружающимися с севера на юг в сторону Черного моря и Дуная. Среди сравнительно однообразного комплекса кайнозойских отложений в виде небольших пятен отмечены метаморфические породы близ с. Орловка (Карталы) и триасовые известняки в плавнях Дуная, к югу от с. Новосельское (б. Ферапонтьевский монастырь). Выявить другие структурно-геологические детали для этой территории по естественным обнажениям не представляется возможным. До проведения буровых работ территория описываемого междуречья в структурно-геологическом отношении представлялась областью погребенных докайнозойских структур, генетическая и пространственная связь которых с тектоническими структурами смежных областей трактовалась альтернативно ⁽¹⁾.

В настоящее время, в связи с проведением буровых работ на территории южной части Днестровско-Прутского междуречья, получены новые данные по геологии докайнозойских образований этой весьма сложной и в то же время очень интересной области. Постепенно начинают вырисовываться структурно-геологические особенности триас-юрских образований, в некоторых местах вскрываются разрезы палеозоя и древнего кристаллического фундамента, обнаруживаются магматические породы и новые зоны разломов.

Нельзя считать еще удовлетворительно выясненными все интересующие нас вопросы стратиграфии, тектоники и вулканизма этой области, но новые данные о докайнозойской геологии приближают нас к более полному познанию истории геологии Днестровско-Прутского междуречья. Особенный интерес для этого района представляют впервые устанавливаемые тектоно-магматические проявления, имевшие место в мезозое и в протерозое.

Наиболее молодыми магматическими образованиями в южной части описываемого междуречья являются недавно установленные кварцевые сиениты гипабиссального облика и разнообразные по составу туфолавы без кварцевых порфиоров, трахидацитов, дацитов и кератофиоров кайнотриасового вида.

Комплекс эффузивных образований был вскрыт непосредственно под келловейскими глинами в районе с. Глубокое, а кварцевые сиениты — под среднесарматскими отложениями близ с. Долинское. Неподалеку же, между озерами Кагул и Ялпух, были обнаружены непосредственно под понтическими слоями триасовые и палеозойские отложения. В припрутской низине под байосскими осадками вскрыты тектонически смешанные породы

остоящие из обломков карбонатных пород, туфолов порфиров и дацитов триаса.

Как известно, триасовые отложения северной Добруджи, представлены известняками, смяты в складки и интенсивно дислоцированы. Известняки раздроблены и вторично сцементированы кальцитом, что обусловило характерную брекчиевидную структуру пород. Триасовые известняки часто зажаты в складки палеозойских зеленых сланцев.

Порфиры залегают непосредственно на среднетриасовых известняках и в то же время покрываются верхнетриасовыми песчаниками. Следовательно, на границе среднего и нижнего триаса в южной части Днестровско-Прутского междуречья и по соседству, в северной Добрудже, происходят интенсивные трещинные излияния лав дацитового и трахидацитового ряда. Кварцевые сиениты, повидимому, следует рассматривать как интрузивный эквивалент трахидацитовых лав, возникших, вероятно, за счет одного и того же магматического субстрата в тот же период вулканизма.

Кварцевые сиениты и порфиры обладают родственным минералогическим составом. Дациты, описанные нами ранее ⁽²⁾, согласно дополнительным данным представляют переходный тип между трахитами и дацитами, соответствуя, по Ф. Ю. Левинсон-Лессингу, кварцевым трахитам или трахидацитам. Принимая во внимание их возраст и выраженный диагенез, эти эффузивы следовало бы относить к группе порфиров.

Заслуживает быть отмеченным факт обнаружения близ с. Орловка диабазовых даек, секущих палеозойские филлитовые сланцы. Не исключена возможность, что и диабазы принадлежат к тому же циклу вулканизма, т. е. к триасовому.

Новые данные о докайнозойской геологии самой южной части Днестровско-Прутского междуречья свидетельствуют о том, что эта зона, территориально примыкающая к северной периферической структурной области Добруджи, представляла собою в триасовое время тектонически активную зону с вулканическими проявлениями, сходными с такими же добруджинской орогенной области.

Перемятая брекчия, обнаруженная в припрутской полосе под байоскими отложениями, указывает на наличие здесь дизъюнктивного нарушения, которое трассируется нами по долине р. Прут. Этот разлом, повидимому, отделяет южную часть Днестровско-Прутского междуречья, представляющего область предгорной впадины Добруджи, от предкарпатского прогиба.

Вторая тектоническая линия, отмеченная ранее румынскими геологами на структурно-тектонической схеме современной Румынии как «Галац-Тульчинская», также несомненно существует, но положение ее уточняется новыми данными. Она проходит несколько севернее впадины р. Прут, в сторону Тульчи. Таким образом, эта линия является как бы продолжением тектонического разлома, прослеженного в припрутской полосе.

Вулканические проявления в южной части Днестровско-Прутского междуречья мы связываем с геосинклинальным развитием северной Добруджи в триасовое время. В описываемом междуречье внедрение и излияние магмы происходило по тектоническим нарушениям. Поднятия, наметившиеся в северной Добрудже в конце триаса, способствовали проникновению магмы, давшей начало порфирам, трахидацитам, дацитам и диабазам. В области предгорной впадины, в пределах южной части междуречья Днестр — Прут, тектоно-магматические проявления в триасовое время являлись сопряженными с такими же в орогенной области Добруджи, приобретшими там более напряженный характер.

Тектоно-магматические проявления в палеозое для южной части Днестровско-Прутского междуречья впервые установлены по наличию байковой формации диабазов и сложно дислоцированных сланцев до триасового времени.

Следы наиболее ранних тектоно-магматических проявлений в пределах характеризуемой области зафиксированы силловыми интрузивами габбро и габбро-норитов, пространственно расположенных между рифейскими аркозовыми песчаниками и кристаллическими породами архейского фундамента. Рифейские песчаники залегают непосредственно на эродированной поверхности габбровых интрузивов, которые в свою очередь прорывают комплекс гнейсов и мигматитов архея. Габбро и габбро-нориты не затронуты процессами постмагматической перекристаллизации: они обладают исключительной свежестью и отсутствием посткристаллизационной деформации, тогда как контактирующие с ними мигматиты характеризуются преобладанием в них тектонитов и бластомилонитов.

Силловые интрузии основных пород находятся в пространственной и генетической связи с дайковой и покровной фациями диабазов, спилитов и сопровождающих их туффилов. Комплекс дорифейских габбро-норитов и диабазов вскрывается в разных районах междуречья: в наиболее северных частях, близ сс. Каменка, Косоуцы, а также в непосредственной близости с добруджинским складчатым сооружением. Петрогенетически эти образования необходимо связывать с такими же образованиями Украины. По мере приближения к складчатой области Добруджи основные породы приобретают все более отчетливые признаки посткристаллизационной деформации и в самой южной части района представлены типичными тектонитами.

Пространственно основные породы повсеместно вскрываются в тесной связи с гнейсовыми комплексами архея, а в палеозойских образованиях и песчаниках рифея нигде пока не известны. Повидимому, цикл этих интрузий и эффузий следует связывать с протерозойскими тектоническими движениями, наиболее интенсивно проявившимися в области украинского кристаллического щита. При этом не следует объединять с упомянутыми здесь основными породами те габбро-амфиболиты, которые ассоциируют с гнейсовым комплексом архея, находясь в нем в виде агматитов или в послойном сочетании с другими породами мигматизируемого субстрата суперкрупных образований архея.

Пока еще немногочисленные новые данные о докайнозойской геологии междуречья Днестр—Прут не дают оснований к широким обобщениям и категорическим выводам, но тем не менее они с очевидностью свидетельствуют о том, что недавние наши представления о геологии этой области были далеко неполными; в течение докайнозойской истории эта область представляла собою тектонически мобильный участок земной коры с локальным проявлением вулканизма в протерозое и в мезозое. Тектоно-магматические проявления здесь не имели самостоятельного значения, а носили сопряженный характер, были подчинены плану тектонических движений, более интенсивно проявлявшихся в соседних областях.

Триасовые (и палеозойские?) тектоно-магматические проявления в пределах междуречья тесно связаны с кинематикой добруджинской орогенной зоны, а протерозойские являются отражением украинских.

Если в будущем подтвердится мезозойский возраст интрузивных проявлений магмы сиенитового ряда, необходимо будет пересмотреть, с точки зрения стратиграфии, положение коростеньского интрузивного комплекса с сиенитовой фацией, сходного с приднестровскими по составу и облику. Возникает также необходимость детального сопоставления порфириновых пород Украины с триасовыми порфирами приднестровья. Особый интерес приобретает в свете новых данных вопрос о структурно-геологическом положении погребенного в районе Днестровско-Прутского междуречья кристаллического фундамента и установлении характера связи его с частью, выходящей на поверхность в пределах территории Украины.

Кишиневский государственный
университет

Поступило
9 VIII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Синцов, Зап. Новоросс. общ. ест., 3, 1 (1872—1873). ² А. А. Чумаков, П. М. Сухаревич, В. С. Саянов, ДАН, 97, № 3 (1954).

ГИДРОГЕОЛОГИЯ

А. А. КАРЦЕВ и Ф. А. ГРИШИН

**НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГИДРОГЕОЛОГИИ
МАЙКОПСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ КУБАНО-ЧЕРНОМОРСКОЙ
ОБЛАСТИ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 18 XI 1955)

Майкопские отложения Кубано-Черноморской области представляют значительный интерес в связи с наличием в них крупных залежей нефти. Между тем гидрогеологическая изученность этих отложений слаба. Ясным остается вопрос об областях питания, а следовательно, и о направлениях движения вод в майкопской свите.

В. А. Сулин ⁽¹⁾ высказал мысль, что область питания водоносных горизонтов майкопа Восточной Кубани находится в Кубанской депрессии, где воды поступают из четвертичных наносов в своды размытых майкопских структур через поверхности несогласий. Однако по данным С. Т. Короткова и других ⁽²⁾ песчаная фация майкопа имеет ограниченное развитие на севере отсутствует. Поэтому область питания не может располагаться в пределах Кубанской депрессии, как это предполагал В. А. Сулин; кста-ти, сам В. А. Сулин указывал, что его предположение является лишь рабочей гипотезой, требующей дальнейшей проверки.

К вопросу о нахождении области питания можно подходить, исходя из закономерностей изменения состава вод по площади пластов. По мере уда-

ления от области питания минерализация должна расти. Такое изменение состава вод на Кубани наблюдается по направлению с юго-востока на северо-запад, от района Нефтегорска к району Абузы (см. рис. 1). Особенно четко прослеживается закономерное увеличение минимальной минерализации сопряженное уменьшение первой щелочности и коэффициента Na/Cl , что указывает на рост относительной хлоридности (см. табл. 1).

В Нефтегорском районе (восточнее Нефтегорско-Ширванского) известны ширные выходы на поверхность майкопских песчаников так называемой «нефтегорской фации» (рис. 1). Здесь и должна находиться область питания. Отсюда к северо-западу происходит (и происходила в течение ближайшего периода геологиче-

Таблица 1

Величины, характеризующие минерализацию и метаморфизацию (хлоридность) вод майкопа Кубани *

Район	Число учтен- ных анализов	Общая мине- рализация, минимум (мг-экв. на 100 г воды)	«Первая ще- лочность», максимум (в $\frac{1}{10}$ экв.)	Na/Cl , макси- мум
Нефтяно-Ширванский	24	25	86	8,0
Хадыженский	61	30	30	1,3
Широкая Балка	17	35	16	1,2
Кура-Цеце	10	37	3	1,03
Абузы	12	50	0	0,97
Ключевской	35	20	45	1,7
Ново-Дмитриевский	9	17	55	1,9
Ильский		25	77	5,0

* Приведенные данные характеризуют все водоносные горизонты майкопа.

ского времени) фильтрация вод; по мере удаления от области питания растет их минерализация и хлоридность.

Однако, переходя к еще более западным районам (к западу от района Абузы)—Ключевскому, Ново-Дмитриевскому, мы видим резкое снижение минерализации и хлоридности и резкий рост щелочности (см. табл. 1)

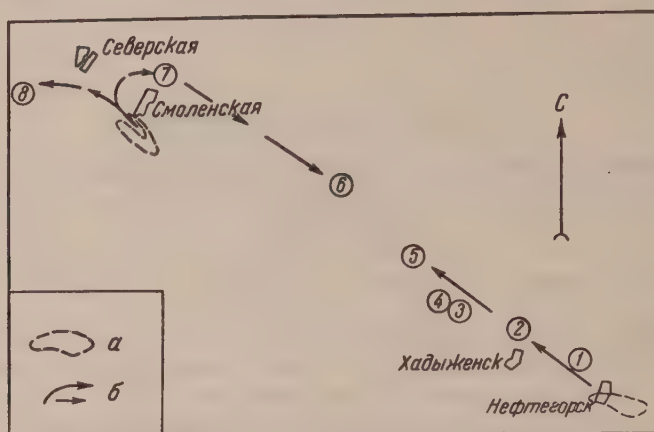


Рис. 1. Схема направлений движения майкопских вод. 1 — Нефтяно-Ширванский район; 2 — Хадыженский район; 3 — Широкая Балка; 4 — Кура-Цеде; 5 — Абузы; 6 — Ключевской район; 7 — Ново-Дмитриевский район; 8 — Ильский район; а — области питания майкопских водоносных горизонтов; б — основные направления движения вод в майкопских отложениях

Этот факт заставляет предположить, что область питания водоносных горизонтов майкопа Ключевского и более западных районов находится не вблизи Нефтегорска (расстояние до которого составляет около 100 км), а значительно ближе.

Начиная от района Абузы в северо-западном направлении в изменении состава воды наблюдается закономерность, противоположная той, которая отмечена к востоку от этого района: минерализация падает, хлоридность падает, щелочность растет. Наиболее щелочные воды находятся на крайнем северо-западе, в Ильском районе. Воды этого района более всего сходны с водами самого юго-восточного района — Нефтегорского.

Отмеченные явления указывают на то, что вторая область питания майкопских водоносных горизонтов должна находиться где-то на крайнем северо-западе рассматриваемого района (зоны), во всяком случае западнее Ключевского района.

Наблюдения за фациальными особенностями и условиями выхода майкопа на земную поверхность вполне согласуются с гидрогеологическими данными. «Нефтегорская фация» песков, с которой связаны майкопские воды рассматриваемой зоны, протягивается узкой полосой от района Нефтегорска, где эти пески выходят на земную поверхность, в северо-западном направлении, параллельно Кавказскому хребту. С юга песчаная фация ограничена глинами. К северо-западу от Нефтегорска эти глины отделяют песчаную полосу от зоны выходов майкопа на поверхность, и на очень большом пространстве майкопские песчаные породы почти нигде не обнажаются.

Однако в районе станицы Северской распространение глинистой фации майкопа становится прерывистым, фация «нефтегорских песков» там распространяется далеко к югу и, повидимому, соединяется с обширной зоной выходов майкопа в районе станицы Смоленской, юго-восточнее Северской (рис. 1). Это позволяет утверждать, что область питания майкопских водоносных горизонтов находится именно в Смоленско-Северском районе

Гидрохимические данные подтверждают этот вывод. Наименьшая минерализация и хлоридность для западной части рассматриваемой зоны отмечается в непосредственной близости к Северскому району, а ее увеличение происходит в восточном направлении (по району, расположенному к западу, данных недостаточно).

Повидимому, движение вод от Смоленско-Северской области питания имеет два направления: на восток, в сторону Ново-Дмитриевского и Ключевского районов, и на запад, к Ильскому району.

В итоге для майкопских водоносных горизонтов Кубани намечаются две области питания: нефтегорская и смоленско-северская. Влияние нефтегорской области питания прослеживается в северо-западном направлении вплоть до района Абузы. Влияние смоленско-северской области питания можно заметить к востоку, до Ключевского района включительно, и к западу — в сторону станицы Ильской. Соответственно фиксируются несколько подземных потоков: первый — от нефтегорской области питания к северо-западу, второй — от смоленской области питания к востоку, третий — от этой же последней к западу. Где-то между районом Абузы и Ключевским районом первый и второй потоки, идущие от разных областей питания, должны встретиться. Однако именно для этого участка нет достаточных гидрогеологических данных.

Приведенные факты и выводы имеют значение для решения вопросов, связанных с разработкой нефтяных залежей. В частности, величины расстояний до области питания необходимо учитывать при гидродинамических расчетах, производящихся для определения режима работы пластов.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
25 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Сулин, Гидрогеология нефтяных месторождений, М., 1948.
К. С. Маслов, Сборн. геол. раб., посвящ. памяти акад. И. М. Губкина, М., 1948.

С. Н. АЛЕШИН и Л. Г. РЕКШИНСКАЯ

О МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМ СОСТАВЕ МАТЕРИНСКОЙ ПОРОДЫ КРАСНОЗЕМНЫХ ПОЧВ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 14 XI 1955)

Анализ дифференциальных кривых нагревания для определения качественного состава минералов материнских пород почв находит все большее и большее применение в почвоведении. Применение этого метода к анализу минералогического состава материнских пород красноземных почв, содержащих, как известно, смеси глинистых минералов и других продуктов вы-

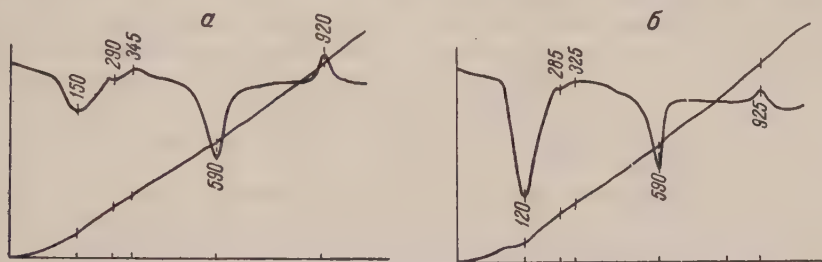


Рис. 1. Кривые нагревания желтоземной разновидности краснозема не обработанного (а) и обработанного соляной кислотой (б):

ветривания в виде гидратов полуторных окислов ($1-3$), наталкивается на ряд затруднений, в частности, связанных с наложением кривых друг на друга.

В свое время (5) было установлено, что рентгенографические интерференционные линии монтмориллонита, содержащегося в почве, ослабевают после обработки этих почв концентрированной соляной кислотой. Это ослабление было объяснено частичным растворением монтмориллонита. Такая же обработка почв, содержащих каолинит, усиливала линии интерференции, характеризующие этот минерал, что было объяснено удалением аморфных минералов, затушевывающих проявление вышеуказанной интерференции. Принимая это во внимание, мы провели термографический анализ дифференциальных кривых нагревания следующим образом.

К качеству анализируемого материала была взята желтая разновидность красноземных почв с глубины 60—70 см разреза, заложенного в окрестностях Батумского ботанического сада (Зеленый мыс). Почва доводилась до воздушно-сухого состояния, растиралась и просеивалась через сито 0,25 мм. Дифференциальная кривая нагревания образца этой почвы приведена на рис. 1а. Остановки на кривой и степень их выраженности могут указывать на наличие в почве: галлуазита, каолинита с примесью гидратов полуторных окислов и, может быть, монотермита с примесью этих же окислов. Чтобы выяснить, какая именно из этих возможностей соответствует действительности, была сделана попытка получения кривой нагревания после обработки почвы соляной кислотой. Обработка почвенного образца этой кислотой производилась следующим образом: 20 г почвы обливалось 100 мл концент-

рированной соляной кислоты в колбочке в 200 мл, закрывалось пробкой с обратным холодильником, нагревалось на водяной бане в течение 3 час. и затем оставлялось на ночь. Отстоявшийся бурый раствор отфильтровывался, а остаток почвы промывался дистиллированной водой до потери реакции на Cl^- -ион, высушивался при температуре $45-50^\circ$, размельчался, просеивался вновь через то же сито и доводился до воздушно-сухого состояния. Из 20 г взятого образца после обработки кислотой оставалось 11,9 г, что составляло 60% от первоначального веса. На дифференциальной кривой этого остатка (рис. 1 б) имеются более выраженные эндотермические остановки при 120° и 590° и ослабление экзотермической остановки (по сравнению с кривой нагревания природного образца).

Следует заметить, что незначительная, но все же заметная, остановка при температурах $285-290^\circ$ не может быть объяснена присутствием свободных полуторных окислов, как это делают Н. И. Горбунов и Е. А. Шурыгина⁽²⁾. Если это можно было допустить в природном образце, то после столь жесткой обработки почвы кислотой, надо полагать, все полуторные окислы должны были раствориться, а с этим должна была исчезнуть и соответствующая остановка. Очевидно, ее сохранение обязано минералу, не растворившемуся в кислоте. Таким минералом, судя по образцам кривых нагревания⁽⁴⁾, по всей вероятности, является ферри-силикатный минерал типа ферригаллуазита или нонтронита.

Анализируя кривые нагревания и находя их близкое сходство с кривой, характерной для галлуазита, все же нельзя сделать окончательного заключения об отсутствии в красноземе каолинита, поскольку характерная для этого минерала эндотермическая остановка лежит при температуре 590° , а отсутствие низкотемпературной эндотермической остановки не может быть установлено в присутствии галлуазита.

Наряду с применением термографического метода нами была сделана попытка исследовать качественный минералогический состав тех же почвенных образцов при помощи электронного микроскопа с увеличением в 40000 раз. На рис. 2 а (на вклейке к стр. 426) дается фотоснимок образца природной почвы, а на рис. 2 б — фотоснимок образца, обработанного соляной кислотой.

На первом снимке наряду с аморфными, хлопьевидными минералами заметны осколки черных шестиугольных пластин, характерных для каолинита, и палочек, характерных для галлуазита. На рис. 2 б видны образования, не имеющие определенной формы с разведенными краями; наряду с ними заметны прозрачные трубочки, характерные для галлуазита, и прозрачные пластинки каолинита. Большая прозрачность кристаллов в образце, обработанном кислотой, объясняется растворением продуктов выветривания, отлагавшихся на поверхности выветриваемых первичных минералов, а также вторичных гидрослюд и монтмориллонита, которые и делали образец менее прозрачным, т. е. таким, каким он виден на рис. 2 а.

Таким образом, на основании термографического анализа можно утверждать, что в желтой разновидности материнских пород красноземных почв содержатся ферригаллуазит или галлуазит с примесью ферригаллуазита и другие аморфные продукты выветривания, растворимые в концентрированной соляной кислоте.

Электронномикроспические снимки той же почвы, кроме галлуазита, указывают на присутствие каолинита и других менее выраженных по форме минералов, покрывающих поверхность каолинита и галлуазита.

Поступило
11 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Б. По л ы н о в, Почвоведение, № 1 (1944). ² Н. И. Горбунов, Е. А. Шурыгина, ДАН, 67, № 6 (1949). ³ Д. С. Белянкин, В. П. Петров, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1950). ⁴ Н. И. Горбунов, И. Г. Цюрупа, Е. А. Шурыгина, Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах, 1952. ⁵ A. Jacob, U. Hofmann, et al., Beih. zur angew. Chem., No 21 (1935).

П. К. ЧУДИНОВ и Б. П. ВЬЮШКОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МЕЛКИХ КОТИЛОЗАВРАХ
ИЗ ПЕРМИ И ТРИАСА СССР

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 26 XII 1955)

Долгое время с территории СССР были известны лишь архаичные верхнетермские проколофоноиды из сем. Nyctiphruretidae из местонахождений: нижняя Мезень, Белебей (Башкирская АССР) и Шихово-Чирки (Кировская обл.), отвечающих трем различным, хотя и близким, стратиграфическим уровням: верхи казанского — низы татарского ярусов.

За последние годы в СССР сделаны новые находки проколофоноидов в верхнетатарских и, что особенно важно, в нижнетриасовых отложениях. Останки котилозавров из этих отложений принадлежат двум семействам, состав которых пополняется двумя новыми родами и четырьмя новыми видами. Их диагнозы приводятся ниже.

Сем. NYCTIPHRURETIDAE EFREMOV, 1938

Род Nycteroleter Efremov, 1938

Nycteroleter ultimus sp. nov.

Г о л о т и п. ПИН 521/104, нижняя челюсть (рис. 1). Дополнительный материал: несколько челюстей. Верхнетатарские отложения у дер. Проньно Сорочинского района Чкавской обл.

Д и а г н о з. Череп широкий, удлиненной тупо закругленной мордой. Ветви нижней челюсти разуют угол около 60° . Нижняя челюсть умеренно скульптурна в передней трети. Верхний наружный край зубной кости значительно выше внутреннего, причем последний в виде горизонтального уступа проходит по всей длине кости. Зубы шпильковидные с уплощенными с боков и отогнутыми лингвально вершинками. Основания их сильно вздуты и расположены в неглубоком желобке. Величина зубов назад постепенно уменьшается. Общее число зубов в нижней челюсти менее 34.

О б щ и е з а м е ч а н и я. *N. ineptus* Efr., в отличие от нового вида, имеет менее крупные и более конические зубы, основания которых не настолько вздуты. *N. bashkyricus* Efr. отличается сильно уплощенными в вершинках ножевидными зубами. *N. kassini* Tshudinov при внешнем сходстве зубов имеет вздутых оснований.

Сем. PROCOLOPHONIDAE COPE, 1889

Род *Phaanthosaurus* gen. nov.

Т и п р о д а. *Ph. ignatjevi* sp. nov. (рис. 2).

Д и а г н о з. Череп широкий с тупо закругленной мордой. Ветви нижней челюсти образуют угол около 70° . Нижняя челюсть сравнительно мас-



Рис. 1. *Nycteroleter ultimus* sp. nov. Нижняя челюсть с наружной стороны. $2\times$

сивная, высокая в симфизе. Вдоль внутренней стороны челюсти между основаниями зубов и краем зубной кости тянется неглубокий желобок.

Зубы конические с притупленными вершинками и толстыми, поперечно расширенными основаниями. Передние 3—4 зуба меньших размеров и не расширены поперечно. В зубной кости 12—14 зубов; в maxillare 10 зубов.

Общие замечания. Новый род по строению зубов наиболее близок к южноафриканскому нижнетриасовому *Spondylolestes* Broom, но отличается их меньшим числом, круглыми в сечениях основаниями и более притупленными вершинками.

Phaanthosaurus ignatjevi sp. nov.

Голотип. ПИН 1025/1, нижняя челюсть (рис. 2). Дополнительный материал: несколько челюстей. Видовой диагноз совпадает с родовым.

Род *Tichvinskia* gen. nov.

Местонахождение. р. Федоровка, Нагорский район Кировской обл. Т₁, ветлужский ярус, верхи V зоны.

Тип рода. *T. vjatkensis* gen. et sp. nov. (рис. 3).

Диагноз. Череп треугольный с огромными, составляющими почти 3/4 длины черепа орбито-скуловыми отверстиями. Теменное отверстие очень большое, круглое. Задний край черепа вогнут и образован *tabularia* и *post-*



Рис. 2. *Phaanthosaurus ignatjevi* gen. et sp. nov.
Нижняя челюсть с наружной стороны. 2×

7—8, в нижней челюсти 7—8 зубов. Нижняя челюсть относительно высокая и массивная. Передние 2—3 нижнечелюстных зуба довольно тонкие, конические с притупленными вершинками; 5—7 зубы наиболее массивные, сильно расширены поперечно. Каждый из них с внешней и внутренней стороны оканчивается вершинкой и вогнут посредине. Нижний триас, ветлужский ярус, восток Европейской части СССР (V зона).

Общие замечания. Род близок к *Procolophon* по количеству и строению зубов, но сильно отличается строением черепа. Не исключена возможность, что генетически он примыкает к западно-европейскому *Aptiodon*, но более архаичен. Название рода дано в честь казанского ученого — проф. Е. И. Тихвинской.

Tichvinskia vjatkensis sp. nov.

Голотип. ПИН 953/1, череп (рис. 3). Дополнительный материал: обломок передней части черепа и несколько обломков челюстей.

Местонахождение. р. Федоровка, Нагорский район Кировской обл., Т₁, ветлужский ярус, верхи V зоны.

Д и г н о з. В верхней челюсти 11 зубов. Передние 4 — конические с приутолщенными вершинками. 7—9 наиболее крупные и несут с боков по вершинке. В нижней челюсти 9 зубов; первые 3—4 отогнуты вперед. 6 и 7 самые крупные. Ветви нижней челюсти образуют угол до 75°.

Tichvinskia enigmatica sp. nov.

Г о л о т и п. ПИН 1043/1, обломок нижней челюсти (рис. 4). Местонахождение — Донская Лука (по указанию И. А. Ефремова). Т¹, ветлужский ярус, V зона.

Д и а г н о з. В нижней челюсти 7 зубов. 1 и 2 крупные, почти круглые в сечении. 3 зуб значительно меньше, расширенный поперечно и двухугорчатый. 4 зуб наиболее крупный, по диаметру основания равен второму. 5—7 постепенно уменьшаются. Ветви нижней челюсти образуют угол 78—79°.

Новые находки проколофоноидов в СССР дополняют представления об эволюции и географическом распространении этой группы. Наиболее древние проколофоноиды — никтифруретины — известны из верхнепермских отложений востока Европейской части СССР (*Nycteroleter*, *Nyctifurcetus*, *Nyctiboetus*) и из пермской части серии Карру Южной Африки (*Owenetta*). Однако южноафриканская форма происходит из слоев более молодых (зона Истцефалус), чем никтифруретины СССР, и во многом от них отличается.

На территории СССР никтифруретины уже в середине верхнепермской эпохи характеризуются значительным разнообразием адаптаций и наряду с многочисленными архаичными чертами

обладают признаками более высокой организации (⁴). Где-то около границы верхней перми и нижнего триаса никтифруретины сменились типичными проколофонами. Новые роды этих последних — *Phaanthosaurus* и *Tichvinskia* — по ряду признаков (число зубов, положение челюстного сустава и хоан, наличие зубов на небе и др.) родственны никтифруретидам и стоят таким образом близко к основанию сем. *Procolophonidae*. Это говорит о том, что в течение продолжительного времени (верхняя пермь — нижний триас) на территории Европейской части СССР располагался один из центров эволюции проколофоноидных котилозавров.

В свете новых данных о широком распространении проколофоноидов в красноцветных отложениях СССР эта группа приобретает существенное стратиграфическое значение. Можно наметить несколько последовательных горизонтов с проколофоноидами.

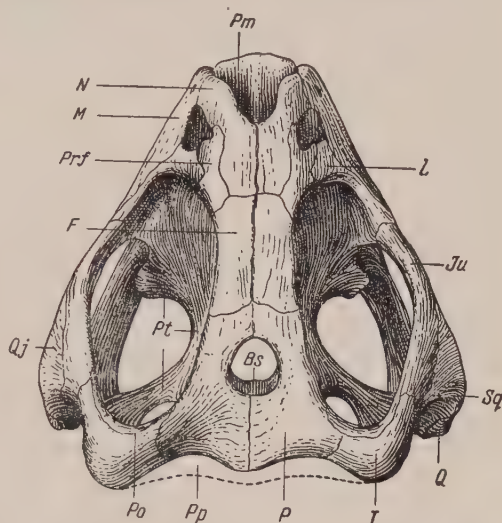


Рис. 3. *Tichvinskia vjatkensis* gen. et sp. nov. Колл. ПИН 953/1. Череп, вид сверху, нат. вел. F — frontale; Ju — jugale; L — lacrimale; M — maxillare; N — nasale; P — parietale; Po — postorbitale; Pp — postparietale; Prf — praefrontale; Qj — quadratojugale; Qu — quadratum; Sq — squamosum; T — tabulare

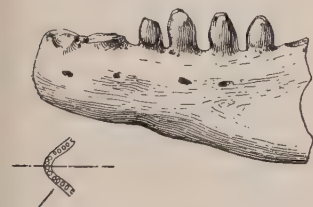


Рис. 4. *Tichvinskia enigmatica* sp. nov. Нижняя челюсть с наружной стороны. 2 ×

1) Группа близких по возрасту местонахождений: Белебей, Мезень, Шихово-Чирки; верхнеказанские — нижнетатарские слои, мезенско-белебеевский котилозавровый комплекс, II зона. Характерные формы: *Nyctiphruretus acudens* Efr., *Nycteroleter ineptus* Efr., *N. bashkyricus* Efr., *N. kassini* Tshud., *Nyctiboetus liteus* Tshud.

2) Пронькинское местонахождение в Чкаловской обл.; верхнетатарские слои, IV зона. *Nycteroleter ultimus* sp. nov.

3) Местонахождения в Горьковской обл. (Спасское и др.). T_1^1 , низы ветлужского яруса, низы V зоны. *Phaanthosaurus ignatjevi* sp. nov.

4) Группа местонахождений на р. Федоровка в Кировской обл. и в бассейне Дона; T_1^1 , более высокие горизонты ветлужского яруса, верхняя V зоны. *Tichvinskia vjatkensis* sp. nov.; *T. enigmatica* sp. nov.

Кроме того, в настоящее время остатки проколофонов из рода *Tichvinskia* отмечены в прежних сборах позвоночных на р. Юг (местонахождение Вахнево, Вологодская обл.), а незначительный обломок челюсти проколофонаида найден геологом А. К. Гусевым в татарских отложениях Тетюшского разреза на Волге.

Новые находки проколофонов еще раз указывают на сходство фаун верхнепермских и триасовых наземных позвоночных Европейской части СССР и Южной Африки. Материалы палеонтологии позвоночных заставляют таким образом все более скептически относиться к получившей широкое распространение гипотезе существования Гондванского материка. В течение верхней перми и триаса связи и обмен фауной между Восточной Европой и Южной Африкой были более ощутимы, чем между Южной Африкой и Южной Америкой, не говоря уже об Австралии. В последние годы к такому же выводу пришел Хотон⁵⁾, отметивший, что почти все известные факты по распространению пермских и триасовых наземных позвоночных можно объяснить последовательным расселением животных по континентальным массивам, принципиально мало отличавшимся от современных.

В заключение считаем своим долгом подчеркнуть, что честь находки триасовых проколофонов в СССР принадлежит геологам Г. И. Блому, В. И. Игнатьеву, И. С. Муравьеву, Б. В. Селивановскому.

Поступило
23 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Ефремов, Б. П. Вьюшков, Тр. Палеонт. инст. АН СССР, 46 (1955).
² И. С. Муравьев, В. И. Игнатьев, Б. В. Селивановский, ДАН, 94, № 3 (1954). ³ П. К. Чудинов, ДАН, 103, № 5 (1955). ⁴ И. А. Ефремов, Neues Jahrbuch Miner., Geol. Pal., 84 Abt. (1940). ⁵ S. H. Haughton, Annex to vol. 56 Geol. Soc. South Africa, No 3 (1953),

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. П. НОГТЕВ

**ВЛИЯНИЕ БИОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛЕТОК
НА ТУРГОРНЫЙ МЕХАНИЗМ, ИНТЕНСИВНОСТЬ ГАЗООБМЕНА
И ИНТЕНСИВНОСТЬ ФОТОСИНТЕЗА ЛИСТЬЕВ РАСТЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 6 II 1956)

В работах ⁽¹⁾ мы ввели некоторые величины, характеризующие биофизические свойства растительных клеток, необходимые для понимания ряда важных существенных процессов в жизни растений. Этими величинами являются: s/v — удельная поверхность клетки, $c = s/v - s_1/v_1$ — удельный запас упругой растяжимости и сократимости оболочки клетки, $Q = T/c$ — тургорный коэффициент упругого противодействия со стороны растягивающейся оболочки в процессе сосания воды) или сокращающейся (в процессе потери воды) эластичной оболочки, dm/dt — скорость сосания или «всасывающая скорость» растительной клетки, зависящая от всех вышеприведенных величин и от некоторых других величин, данных в предложенном нами и исследованном в указанных работах дифференциальном уравнении всасывающей скорости клетки.

Во всех этих уравнениях s — поверхность клетки в бестургорном состоянии, v — ее объем, s_1 — поверхность той же клетки в состоянии максимального тургора, v_1 — ее объем, T — максимальное упругое противодействие со стороны предельно растянутой оболочки клетки в момент полного насыщения клетки водой, m — масса, t — время.

В настоящей статье мы даем некоторые новые выводы, непосредственно вытекающие из наших предыдущих работ, а также сообщаем результаты экспериментов по изучению интенсивности фотосинтеза листьев ряда растений в зависимости от величины удельной поверхности клеток палисадной паренхимы их листьев.

1. Теряя воду и сокращая свою упруго растянутую оболочку, клетка неминуемо потеряет свой тургор лишь в тот момент, когда она полностью израсходует свой удельный запас ($c = s/v - s_1/v_1$) упругой сократимости оболочки, т. е. когда в ходе этого биофизического процесса неравенство $s/v > s_1/v_1$ превратится в равенство $s/v = s_1/v_1$ или, другими словами, когда $c = 0$. До момента достижения этого биофизического состояния всегда будет иметься какая-то положительная величина еще неисчерпанного удельного запаса сократимости оболочки клетки, т. е. какая-то положительная величина ее тургора. Пока $s/v > s_1/v_1$, т. е. пока c есть величина положительная, оболочка клетки находится в состоянии растяжения, в состоянии упругого напряжения, а клетка в целом находится в состоянии тургора. Резкое проявление внешних признаков потери тургора и увядания листьев в засуху наступает лишь после полного израсходования листьями удельного запаса упругой сократимости оболочек их паренхимных клеток.

2. Но величина удельного запаса упругой растяжимости и сократимости оболочки клетки, как и величина ее удельной поверхности, находится в обратной зависимости от линейных размеров клетки: у мелкой («ксероморфной») клетки величина c имеет большое значение, у крупной («гигроморфной») —

малое. А потому мелкая клетка в условиях достаточного водоснабжения т. е. при насыщении воды, будет растягивать свою оболочку сильнее, чем крупная, растяжение оболочки которой в тех же условиях полного насыщения воды будет более ограниченным. При обратном процессе постепенной потери клеткой воды и при упругом сокращении ее растянутой оболочки мелкая клетка, даже при значительном сокращении своего объема, будет сохранять состояние упругого растяжения и напряжения своей оболочкой вплоть до критического момента исчезновения разности $s/v - s_1/v_1$, как некоей положительной величины, причем этот критический момент для мелкой («ксероморфной») клетки является более отдаленным во времени, чем для крупной («гигроморфной») клетки.

У крупных клеток, даже в момент их полного насыщения водой, упругая растянутость их оболочек (при прочих равных условиях) небольшая по той причине, что величина $c = s/v - s_1/v_1$ у них небольшая, а потому даже при значительном сокращении своего объема вследствие потери незначительного количества воды эти крупные клетки полностью теряют состояние упругого растяжения своих оболочек, теряют тургор, увядают.

Указанные нами соотношения биофизических клеточных величин позволяют выяснить, почему у разных видов растений, произрастающих в разных экологических условиях, видимое завядание, т. е. потеря тургора, наступает при потере весьма различного количества воды, почему, например, растения открытых солнечных мест, такие, как подсолнечник, картофель, могут без внешних признаков завядания потерять до 25—30% всей содержащейся в них воды, и такая потеря воды наблюдается у них в полуденные часы каждого жаркого дня, в то время как другие растения, преимущественно теневые, завядают при потере уже 2—3% воды (21).

3. Установленные нами величины представляют собой важные биофизические параметры, характеризующие не только описательно, но и функционально ту или иную структуру листа и всякого другого паренхимного органа.

В частности, помимо вышесказанного, уменьшение размеров паренхимных клеток листьев (и других органов) и отклонение их формы от шарообразной обуславливают увеличение суммарной поверхности физического раздела

паренхимная ткань
атмосфера всех ее межклетников, что неизбежно приводит к увеличению интенсивности газообмена между живой паренхимной тканью и пронизывающими ее межклетниками, заполненными своей атмосферой.

В применении к структуре листа эта биофизическая зависимость сильно влияет (при прочих равных условиях) на интенсивность газообмена, связанного с фотосинтезом, а следовательно, и на самую интенсивность процесса фотосинтеза.

Для проверки этого положения мы провели при участии В. С. Бадалян вегетационный опыт с горохом (*Pisum sativum*) и сафлором (*Carthamus tinctorius*). Опыт был проведен в вегетационных сосудах в вегетационном домике Горьковского сельскохозяйственного института. Растения выращивались в одной и той же почве, взятой из сада института. Схема опыта была такова: в начальный период развития — от появления всходов до фазы 2—3 листочков — все растения поливались одинаково до достижения 60% от полной влагоемкости почвы. После появления 2—3 листочков полив опытных растений (вторые варианты) был резко ограничен с целью уменьшения влажности почвы только до 30% от полной ее влагоемкости. Контрольные же растения (первые варианты) все время продолжали поливаться — до 60% от полной влагоемкости почвы. В каждом варианте опыта было три повторности.

Путем такой дифференцировки в режимах поливов была достигнута дифференцировка структуры листьев подопытных растений: 1) ксероморфная у растений, выросших при 30% влажности почвы, и 2) мезоморфная у растений, выросших при 60% влажности почвы (от полной влагоемкости).

Когда подопытные растения начали цвести, полив всех растений снова доведен до 60% от полной влагоемкости почвы, после чего были проведены измерения и определения всех величин, характеризующих структуру палисодных листьев растений, развивавшихся до цветения при том и другом режиме поливов. Вслед затем, в условиях одинаковой для всех растений влажности почвы (60% от полной влагоемкости) были проведены определения интенсивности фотосинтеза у всех подопытных растений. Интенсивность фотосинтеза сравниваемых растений (опыта и контроля) определялась одновременно в один и тот же час дня приборами Красносельской—Ордына на открытом воздухе, в ясные солнечные дни.

У гороха эти определения были произведены 30 июля, а у сафлора 30 августа. Для всех определений брались листья одних и тех же ярусов, по своему виду здоровые. Пробы для определения линейных размеров палисодных ассимилирующих клеток и их удельных поверхностей брались из середины листьев близ центральной жилки. Каждый раз измерялось не менее 20 палисодных клеток и выводились средние клеточные величины. Сводка всех полученных результатов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Интенсивность фотосинтеза гороха и сафлора в зависимости от линейных размеров палисодных клеток и удельной поверхности палисодных клеток листьев, структурно-дифференцированных разными режимами почвенного увлажнения (метод вегетационных сосудов)

Варианты опыта (влажн. почвы)	Размеры палисодн. клеток листа в μ (средн. из 20 определений)		Средняя уд. поверхн. палисодн. клеток листа в μ^2/μ^2	Средн. увеличение уд. поверхн. в % к контролю.	Интенсивность фотосинтеза	
	длина	ширина			в мг погл. CO_2 за 1 час на 50 cm^2 лист. поверхн.	в % к контролю

Горох (*P. sativum*)

Контроль 60%	58,79	29,37	0,170	100	4,02	100
30%	38,76	20,99	0,242	142	13,42	334

Сафлор (*C. tinctorius*)

Контроль, 60%	95,96	29,59	0,156	100	5,68	100
30%	48,31	19,01	0,251	161	11,85	209

Данные табл. 1 ясно показывают, что выявленные нами биофизические точные величины оказывают сильное влияние не только на тургорный механизм растений, на скорость поступления в клетки и передвижения в тканях воды и разных растворов, но и на интенсивность фотосинтеза, а следовательно, и на интенсивность связанного с ним газообмена.

Горьковский сельскохозяйственный институт

Поступило
25 VII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 В. П. Ногтев, ДАН, 74, № 1 (1950); 79, № 2 (1951); 82, № 6 (1952); 87, № 3 (1952). 2 Н. А. Максимов, Краткий курс физиологии растений, М., 1948.

Л. С. ГЛИКМАН

ПОЛОЖЕНИЕ ЛАМНОИДНЫХ АКУЛ В СИСТЕМЕ ЭЛАСМОБРАНХИЙ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 29 I 1956)

Понятие гиостилия, введенное Гексли ⁽¹⁾, не является каким-то определенным типом прикрепления челюстей к черепу, на что уже ранее обращали внимание некоторые исследователи. Так, Аллис ⁽²⁾ и М. М. Воскобойников ⁽³⁾ высказывались против гомологизации подвеска *hyomandibulare* у различных рыб. И. И. Шмальгаузен ⁽⁴⁾ считает, что «прикрепление его к черепу является различным в отдельных группах позвоночных».

При исследовании гиостилических черепов различных селажий мне удалось выявить два способа прикрепления челюстей к черепу.

I т и п. Сильный и короткий гиомандибулярный хрящ выполняет функцию подвеска, соединяя осевой череп с *palatoquadratum* и меккелевым хрящем. Таким образом, участок прикрепления друг к другу четырех хрящей (*hyomandibulare*, *palatoquadratum*, *hyoideum* и *cartilago meckelii*) представляет единую прочную конструкцию. Челюстной аппарат сравнительно мало подвижен, но очень прочен. Подвижность челюстей компенсируется рядом приспособлений, расширяющих объем пасти, именно:

а) Разведение задних концов ветвей верхней челюсти и образование поперечной формы челюсти.

б) Изменение ориентации *hyomandibulare* у скатов, возможно связанное перемещением *hyoideum*.

II т и п. Гиомандибулярный хрящ не участвует в поддержании челюстного аппарата, функция его сводится лишь к поддержке подъязычного хряща. Челюстной аппарат, таким образом, оказывается весьма подвижным, но непрочным. Задние концы ветвей верхней челюсти сходятся близко, так как в противном случае теряют связь с осевым черепом, к которому они подшиты связками. Между длинным и тонким гиомандибулярным хрящем и челюстями устанавливается также лишь лигаментная связь, и сочленения гиомандибулярного хряща с челюстями не происходит. Подобный способ подвешивания челюстей следует резко отделить от гиостилического*, назвав его, например, десмостилическим типом (*desmostilia*).

Десмостилия наблюдается только у ламноидных акул (подотр. *Lamnoidei* по Л. С. Бергу ⁽⁵⁾), исключая сем. *Orectolobidae*).

К I типу относятся все остальные акулы и скаты.

Очень важным подтверждением правильности разделения всех современных акул на две основные группы следует считать резкое различие в структуре зубов у селажий этих двух типов. Согласно нашим данным, различия заключаются в следующем: у кладодонтид (ктенакантид — м. *Cladodontidae* = *Ctenacanthidae*), гибодонтид и ламнид: а) зубы не имеют

* У нотиданид наблюдается аналогичная картина, но небноквадратный хрящ непосредственно причленяется к слуховой области черепа (амфистилия).

пульпы, б) основная часть коронки состоит из остеодентина. У всех прочих эласмобранхий: а) зубы имеют пульпу, б) остеодентин в строении коронки участия не принимает. (сем. *Heterodontidae*, согласно блестящим доказательствам Н. Н. Миклухи-Маклая ^(6,7) и других авторов, происходит от нотиданид и соединение их с гиbodонтидами не имеет под собой реальной почвы). Описываемым признакам в строении зубов большого значения не придавали, несмотря на то, что они отмечались в литературе ^(8,9).

Среди признаков, отличающих ламнид, следует также указать на наличие в плавниках длинного сегментированного метаптеригия, на большое количество позвонков, входящих в состав позвоночника. В спинных плавниках у них отсутствуют базальные пластинки, характерные для нотиданид, сквалид и скатов, и плавниковые шипы. Надо также отметить, что у ламнид соседние передне-задние ряды зубов, как и у кладодонтид и нотиданид, отделяются друг от друга промежутками. При этом у ламнид отдельные зубы обособлены и действуют как самостоятельные органы. У других акул и скатов зубы соседних передне-задних рядов заходят друг за друга, образуя как бы мозаику. Таким образом, все зубы челюсти (по крайней мере передние поперечные ряды) действуют как единое целое. Корни зубов ламнидных акул имеют аркообразные двураздельные корни, при этом корни каждого последующего зуба передне-заднего ряда охватывают корень зуба, расположенного перед ним. У нотиданид, сквалид, кархариид и других акул корни сильно разрастаются в высоту, и зубы в передне-задних рядах полностью обособлены друг от друга. Однако, как указывалось выше, у сквалид и кархариид укрепление зубного аппарата происходит благодаря мозаичному расположению зубов. У других акул (*Scylliorhinidae*, *Orectolobidae*, *Heterodontidae*) и скатов зубы сохраняют примитивное плоскобазисное строение. Самыми крупными зубами в челюстях ламнид являются передние зубы, в то время как у других современных акул самыми крупными являются зубы, расположенные в средних частях челюстей. Кроме того, зубы у ламнид всегда одновершинные, а если многовершинные, то побочные вершины значительно меньше главного конуса. У ламнид обращает на себя внимание также незначительная величина *basihyale*, венчающего *hyoideum* и находящегося между ветвями нижней челюсти на значительном расстоянии от каждой из них. При сравнении с черепами других акул выяснилось, что, например, у кархариид и сквалид *basihyale* сильно разрастается и прикрепляется к ветвям меккелева хряща, образуя как бы хрящевое дно пасти. Кожные образования в области рта и глаз у ламнид не развиваются. Реган ⁽¹⁰⁾ указывает на примитивное расположение радиалий грудных плавников у *Lamnidae*.

Все представители первого из рассмотренных типов имеют тесные филогенетические связи с нотиданидами. Мы пока воздержимся от предположений о происхождении нотиданид, но так или иначе ближайших их предков надо искать среди потомков кладоселхий. Относительно ламнид ясно лишь то, что юрский род *Ortacodus* по морфологии и, главное, микроструктуре своих зубов должен рассматриваться как промежуточное звено между кладодонтидами и ламнидами ^(11, 12). Во всяком случае мы имеем дело с двумя самостоятельными ветвями эволюции:

Преимущества, заключающиеся в прочном прикреплении челюстей к черепу при помощи небноквадратного хряща (истинная гиостилия) и в устройстве зубного аппарата, явились важным ароморфозом в развитии эласмобранхий. Десмостилия, независимо развившаяся на базе амфистилического черепа, представляет, по сравнению с гиостилией, несовершенную адаптацию к подвижному прикреплению челюстей.

Именно в связи с этим ламниды, столь широко распространенные и господствовавшие в морях мелового и раннетретичного времени, несмотря на прекрасное развитие органов движения и нервной системы, так «легко» утратили свое господствующее положение и уступили свое место кархаридам.

Таким образом, мы считаем возможным, рассматривая всех эласмобран-
хий как подкласс, разделить его на 4 надотряда*:

Надотряд 1. Cladoselachoidei.

Надотряд 2. Xenacanthoidei.

Надотряд 3. Lamnoidei superordo novo.

Надотряд 4. Carcharoidei superordo novo,

отвотивопоставив тем самым ламнид на правах самостоятельного надотряда
к акулам и скатам, объединяемым здесь в надотряд Carcharoidei.

Геологический музей им. А. П. Карпинского
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
24 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Huxley, Proc. Zool. Soc. (1876). ² E. P. Allis, J. of Morphol., **26** (1915).
М. М. Воскобойников, Зап. Киевск. общ. естеств., **24** (1914). ⁴ И. И. Шмаль-
гаузен, Русск. зоол. журн., **3**, 3 и 4 (1923). ⁵ Л. С. Берг, Тр. Зоол. инст.,
2 (1940). ⁶ Н. Н. Миклухо-Маклай, Proc. Linn. Soc. New. South. Wales, **3**
1879—1880). ⁷ Н. Н. Миклухо-Маклай, Beitr. zur vergleich. Neurologie
der Wirbelthiere, 1870. ⁸ J. J. Thomasset, Arch. Anat., Histol. et Embryol., **11**
1930). ⁹ C. S. Tomes, Lond. Roy. Soc. Phil. Trans., B, **190**, 7 (1898). ¹⁰ C. T. Regan,
Proc. Zool. Soc. London (1906). ¹¹ A. S. Woodward, A Catalogue of Fossil Fishes, **1**, 1889.
Н. Т. Зонов, А. В. Хабаров, Тр. Центр. научно-исслед. геолого-разв.
ист., **34** (1935).

* Не исключено, что Chlamydoselachidae и Hybodontidae представляют собой са-
мостоятельные группы, которые могут рассматриваться самостоятельными надотрядами.
Возможно также, что часть гибодонтид должна быть приближена к кладоселахиям,
другая к кладодонтидам.

Д. В. НАУМОВ

О НЕСОГЛАСОВАННОСТИ НАПРАВЛЕНИЯ И СКОРОСТИ ЭВОЛЮЦИОННОГО ПРОЦЕССА У РАЗНЫХ ПОКОЛЕНИЙ МЕТАГЕНЕТИЧЕСКИХ ЖИВОТНЫХ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 10 XII 1955)

Направление и скорость эволюционного процесса в каждой группе животных зависят от тех условий внешней среды, в которых эти животные обитают. Однако не всегда и не везде среда воздействует на организм в одинаковой степени. Свободноживущие обитатели земной поверхности, воздуха и верхних слоев толщи воды находятся в гораздо более сложных, разнообразных и мобильных условиях по сравнению с обитателями почвы, глубинных горизонтов моря, а также эндопаразитами, среда обитания которых более однообразна, постоянна и подвержена меньшим изменениям. Естественно, что в первом случае новые приспособления появляются быстрее и характеризуются большим разнообразием (соответственно разнообразию факторов среды), тогда как во втором случае приспособления возникают гораздо медленнее и не столь многообразны. Это положение может быть иллюстрировано массой примеров, хорошо известных из курса дарвинизма. Особенно полно этот вопрос освещен в последнем разделе книги И. И. Шмальгаузена⁽⁴⁾, посвященном темпам эволюции и определяющим их факторам.

Метагенез, т. е. чередование различно устроенных полового и вегетативного поколений, довольно широко встречается в животном мире. Примеры метагенеза дают жизненные циклы сальп, боченочников, а также некоторых турбеллярий, трематод, цестод и кольцецов⁽³⁾. Однако у большинства этих животных оба поколения обитают в одних и тех же или в очень сходных условиях. Особое место занимают метагенетические кишечнополостные, различные поколения которых обитают в резко отличных условиях: полипы неподвижно сидят на дне, а медузы свободно плавают в толще воды.

Рассмотрим несколько примеров. В роде *Cuspidella* (Hydrozoa) полипы всех видов очень сходны между собой. Все они невелики по размеру, несут один венчик из 7—12 нитевидных щупалец и снабжены цилиндрической гидротекой с пирамидальной крышечкой. Определение видовой принадлежности полипов этого рода весьма затруднительно из-за отсутствия четких определительных признаков у каждого из видов. В то же время медузы, отпочковывающиеся от колоний различных видов *Cuspidella*, столь сильно отличаются друг от друга, что были отнесены к шести разным родам (*Staurophora*, *Laodicea*, *Dipleurosoma*, *Cosmetira*, *Mitrocoma*, *Mitrocomella*), распределенным между двумя семействами (*Laodiceidae*, *Mitrocomidae*)* (см. рис. 1). На рис. 2 даны изображения четырех других гидроидных полипов (сем. *Bougainvillidae*) и относящихся к ним медуз. Все эти полипы также чрезвычайно сходны между собой и различаются главным образом по размеру, а также по характеру строения колонии. Разница в строении соответствующих им медуз настолько велика, что они были отнесены к двум разным семействам (*Tiaridae* и *Margellidae*). Та же картина наблюдается и

* До настоящего времени полипы и медузы имеют две различные системы.

гидрополипов рода *Согуне*, сходство между отдельными видами которых асто приводит к неверным определениям их видовой принадлежности. Вместе с тем относящиеся к ним медузы вследствие значительных

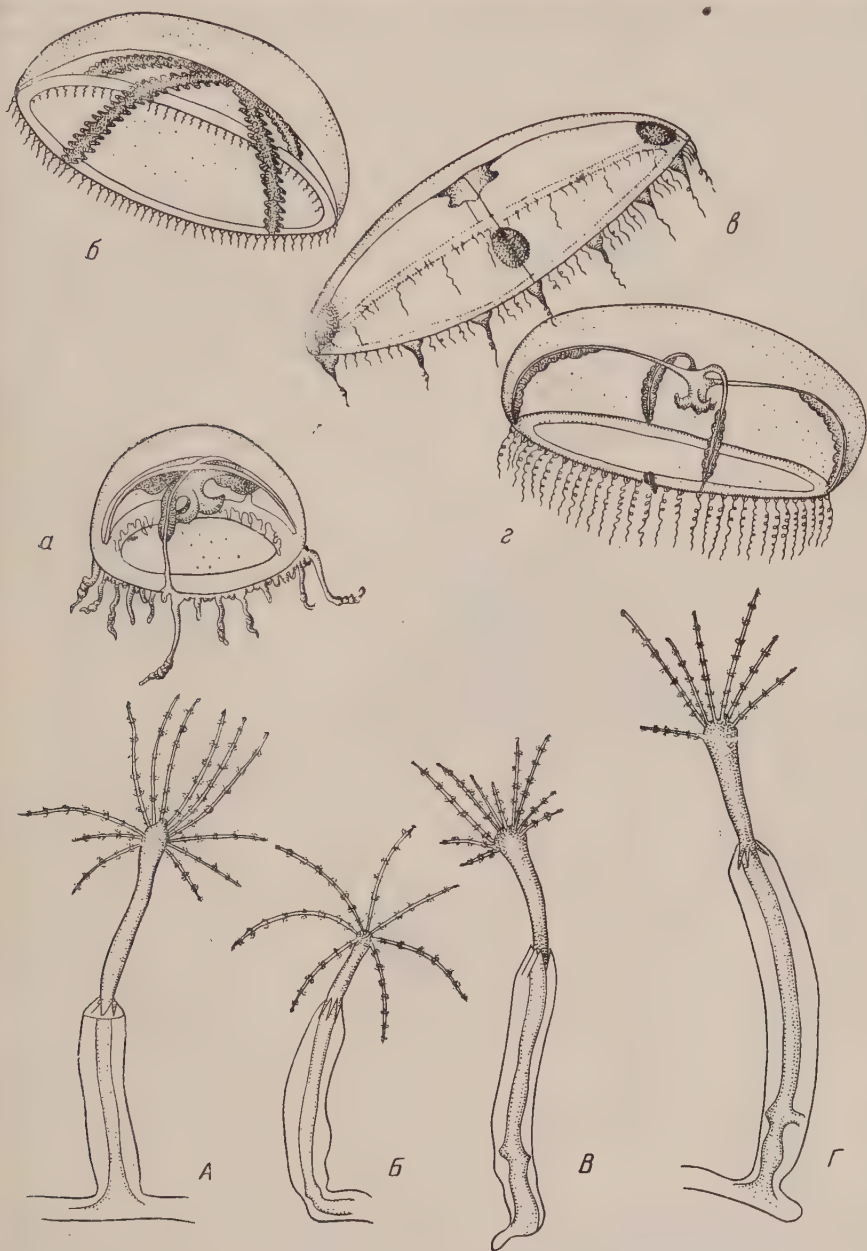


Рис. 1. Полипы рода *Cuspidella* и относящиеся к ним медузы. А — *C. costata* Hincks, а — *Laodicea cruciata* A. Agassiz (сем. Laodiceidae); Б — *C. humilis* Hincks, б — *Staurophora mertensii* Brandt (сем. Laodiceidae); В — *C. brownei* Kramp, в — *Mitrocomella brownei* Kramp (сем. Mitrocomidae); Г — *C. sp.*, г — *Mitrocoma annae* Haeckel (сем. Mitrocomidae). А — по Расселу, Б — по Наумову, В — по Риссу и Расселу, Г — по Мечникову (изменено), а, б, г — по Мейеру, в — по Крэмпу

различий в строении были разделены на три рода (*Sarsia*, *Dipurena*, *Corynitis*). Сцифоидные не являются исключением из этого правила. Так, две наши весьма обычные сцифомедузы *Aurelia aurita* (L.) и *Cyanea*

capillata (L.) легко узнаются каждым, хотя бы однажды их видевшим, а полипоидное поколение этих медуз (сцифистомы) почти неразличимо.

Итак, очевидно, что в пределах каждой группы метагенетических кишечнополостных полипы сходны между собой гораздо более, чем относящиеся к ним медузы. Таким образом устанавливается, что скорость эволюцион-

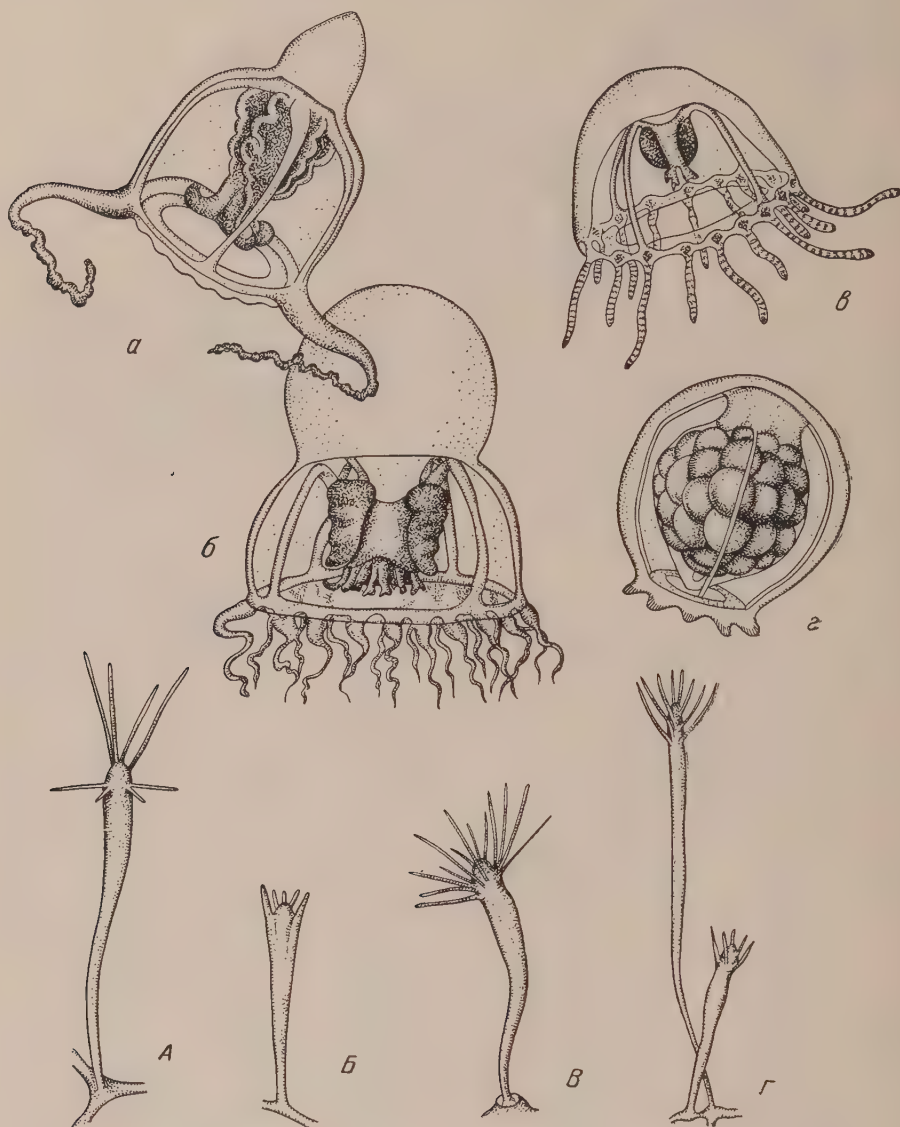


Рис. 2. Различные полипы из сем. Bougainvillidae и относящиеся к ним медузы. А — *Perigonimus serpens* Allman, а — *Amphinema dinema* Peron et Lesueur (медуза из сем. Tiaridae); Б, б — *Halitholus cirratus* Hartlaub (медуза из сем. Tiaridae), В, в — *Podocoryne carnea* M. Sars (медуза из сем. Margellidae), Г, г — *Stylactis hooperi* Sigerfoos (медуза из сем. Tiaridae). А — по Риссу и Расселу, Б, б — по Гартлаубу, а, В, в — по Мейеру, Г, г — по Зигерфусу

ного процесса у разных поколений метагенетических животных может быть различной.

По каким же направлениям идет изменение полипов и медуз? Несомненно, что в общем плане строения медуз и полипов имеется много общего. Это сходство зависит не только от общности происхождения, но оно поддерживается теми факторами среды, которые одинаковым или сходным образом

одействуют на оба поколения. Как сидячие организмы, так и пассивные или очень мало подвижные планктеры имеют со всех сторон (в горизонтальной плоскости) совершенно одинаковые условия, что и приводит к выработке ими радиальной (лучистой) симметрии тела. Поэтому первичная радиальная симметрия медуз и полипов не только сохраняется у обоих поколений, но и поддерживается вследствие указанного сходства условий их обитания. Однако различия в условиях существования медуз и полипов гораздо более велики, чем сходство. Самый факт подвижности медуз неизбежно привел к выработке у них органов движения; вначале пассивного (зонтик), а впоследствии и активного (парус, кольцевая мускулатура зонтика). Возможность изменять положение тела в пространстве привела к появлению органов чувств равновесия, а возможность вертикальных миграций (от светлой поверхности в более темную глубину и обратно) вызвала появление у некоторых видов светочувствительных органов. Органы чувств имеют довольно разнообразное строение и положение на теле медузы, что говорит об их независимом происхождении у разных систематических групп. У полипоидного поколения ни одно из этих приспособлений не могло возникнуть. Развитие полипов шло иными путями. Для многих из них, например, характерно наличие защитного скелета, возможность появления которого у медуз совершенно исключена, так как привела бы к утяжелению тела, несовместимому с планктонным образом жизни. Кроме того, прикрепленный образ жизни полипов приводит к образованию колоний, и дальнейшее развитие полипоидных особей подчиняется законам развития всей колонии.

Здесь небезынтересно сослаться еще на один пример, но уже из другой группы животных. Среди паразитических червей метагенетическим жизненным циклом обладают сосальщики рода *Leucochloridium* ⁽³⁾. Половозрелые формы этих червей, локализующиеся в клоаке птиц, находятся в постоянных и весьма однородных условиях, мало способствующих их морфологической, а вероятно, и физиологической дивергенции. Виды этого рода с трудом различаются специалистами-гельминтологами. Видовые признаки *Leucochloridium* очень бедны и сводятся к расположению матки и желточников относительно ветвей кишечника ⁽¹⁾. Спороцисты (одно из партеногенетических поколений этого рода) также ведут эндопаразитический образ жизни, поселяясь в моллюсках рода *Succinea*. Выпочковывающиеся мешковидные выросты спороцист проникают в щупальца моллюска и отчетливо видны извне, просвечивая сквозь их тонкую стенку. Благодаря этому спороцисты *Leucochloridium*, хотя и являются эндопаразитами, но подвергаются непосредственному влиянию факторов внешней среды, что резко сказывается на их морфологии. Спороцисты ярко окрашены (качество, совершенно не свойственное другим эндопаразитам) и постоянно перистальтически сокращаются, имитируя личинок насекомых. Это приспособление чрезвычайно важно для паразита, так как привлекает птиц, которые, склевывая инвазированных моллюсков, заражаются указанными паразитами. Интересно, что спороцисты каждого вида *Leucochloridium* имеют свою особую окраску и форму и очень легко отличимы друг от друга ⁽²⁾.

Таким образом, мы видим, что разные поколения одного вида метагенетических животных, если они обитают в несходных условиях, могут эволюционировать не только разными темпами, но и в различных направлениях. Это явление до сих пор не было освещено в биологической литературе, и потому автор берет на себя смелость обозначить его термином **несогласованная эволюция**.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
8 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Е. Быховская-Павловская, Паразит. сборн. ЗИН АН СССР, № 13 (1951). ² Т. А. Гинецинская, ДАН, 88, № 5 (1953). ³ Д. В. Наумов, Труды ЗИН АН СССР, № 13 (1953). ⁴ И. И. Шмальгаузен, Факторы эволюции, Изд. АН СССР, 1946.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

О. Г. СТРОЕВА

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПИГМЕНТНОГО ЭПИТЕЛИЯ В СЕТЧАТКУ
ПОД ВЛИЯНИЕМ ИНДОФЕНОЛА У ГОЛОВАСТИКОВ
ОСТРОМОРДОЙ ЛЯГУШКИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 15 XII 1955)

В ряду позвоночных способностью к восстановлению утраченной сетчатки во взрослом состоянии обладают хвостатые амфибии. Головастики бесхвостых амфибий до метаморфоза также восстанавливают хирургически удаленную сетчатку (2). При этом источником регенерирующей сетчатки у первых служит пигментный эпителий (8) и оба листка радужины (9), а у вторых — внутренний листок радужины (2). Имеются косвенные данные, что пигментный эпителий головастика также участвует в регенерации сетчатки (2, 4), и один прямой опыт, где при пересадке кусочков пигментного эпителия во внутреннюю камеру глаза головастика они дифференцировались в сетчатку (7). Однако у головастика образование сетчатки из пигментного эпителия сильно затруднено (4).

Во всех случаях перед превращением в сетчатку пигментированные части глаза полностью освобождаются от пигментных гранул путем их выбрасывания, и лишь после этого приступают к пролиферации (2, 7-9). Аналогично этому и в онтогенезе из клеток глазного зачатка, дифференцирующихся в сетчатку, в первичную полость глаза выбрасываются пигментные гранулы (1, 3), тогда как накопление таких гранул в клетках приводит к дифференцировке последних в пигментный эпителий (3). Повидимому, в глазном пузыре происходит преобладающее развитие в одних клетках структур, характерных для сетчатки, в других — для пигментного эпителия. Это приводит к дивергентной дифференцировке изначально однородного материала глазного пузыря на два, выполняющих различные функции, листка глазного бокала. При этом нарастание дифференцировок одного типа исключает развитие клеток по второму типу (3). Так как такой специфической дифференцировкой для пигментного эпителия являются пигментные гранулы, мы предположили, что если каким-либо воздействием вытеснить пигментные гранулы из его клеток, он должен дать начало сетчатке.

Среди других агентов нами было испробовано действие натриевой соли индофенола ($\text{NaO} - \langle \square \rangle - \text{N} = \langle \equiv \rangle = \text{O} \rangle^*$). Известно (5, 6), что при содержании в ее растворе личинок амфибий у них нарушается меланиновый обмен, в результате чего развиваются головастики с непигментированной кожей, с лишенными пигментного эпителия глазами, но нормальные в других отношениях. Настоящие опыты ставили своей целью выяснить, с чем связано отсутствие пигментного эпителия у этих животных: разрушается ли он под действием индофенола или происходит его вторичная депигментация и превращение в сетчатку? В последнем случае было бы получено не только новое доказательство сформулированного выше положения о влиянии цитоплазматических включений на характер дифференцировки данной ткани, но

* Пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность А. А. Немодруку, который взял на себя труд синтеза индофенола.

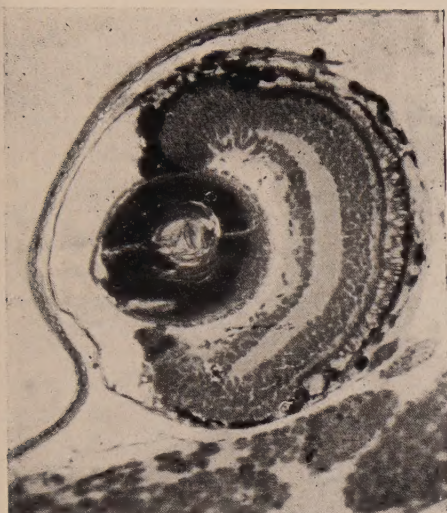


Рис. 1. Глаз на 6 день опыта. Пигментный эпителий сильно разрыхлен

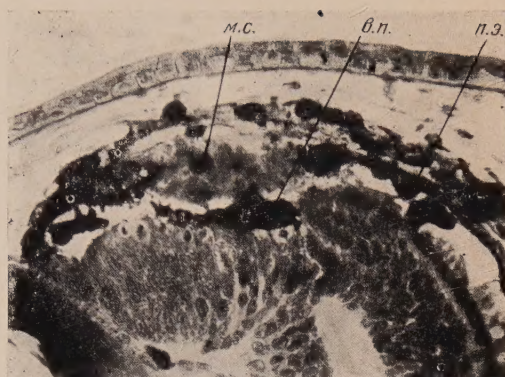


Рис. 2. Дорзальная часть глаза на 10 день опыта. п. э.— пигментный эпителий; в.п.—выброшенный пигмент; м. с.— молодая сетчаточная ткань, возникающая из пигментного эпителия

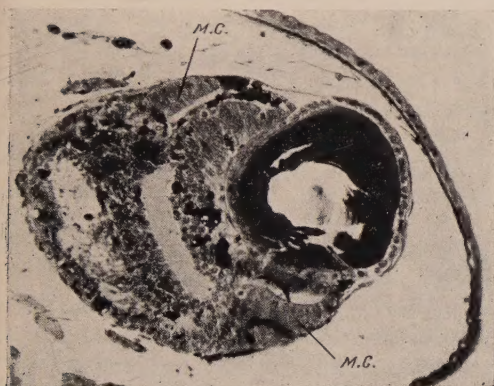


Рис. 3. Глаз на 18 день опыта. Пигментный эпителий полностью отсутствует. м. с.— молодая сетчаточная ткань, возникшая из пигментного эпителия

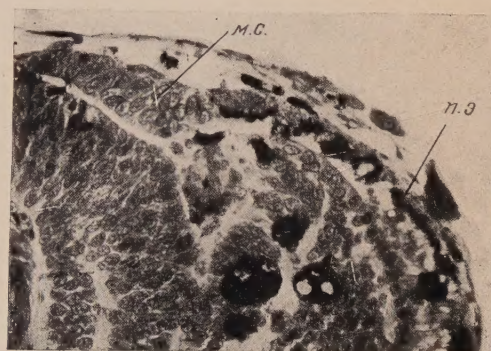


Рис. 4. Переход молодой сетчаточной ткани в слой пигментного эпителия (18 день опыта)

же и указание на принципиальную возможность стимуляции регенерации сетчатки.

Действию индофенола подвергались личинки остромордой лягушки (*Rana arvalis*), начиная со стадии хвостовой почки и кончая сформированными головастиками. Выяснилось, что на разных стадиях развития индофенол затрагивает разные области глаза. Поместив в индофенол головастиков на стадии круглой почки конечности (23 шт.), мы действительно обнаружили, что у них произошло вытеснение пигментных гранул и превращение пигментного эпителия в сетчатку.

Головастиков помещали в раствор индофенола (1 : 500 000, средняя температура 16°), который менялся через день; контрольные животные содержались в обычной воде. Фиксация производилась соответственно этапам развития глаз. Фиксатор — жидкость Буэна; окраска тотально — борным фиолетовым и на срезах — по Маллори. Опыт продолжался 18 дней, при этом опытные животные не отставали в развитии от контрольных.

У головастиков, взятых в опыт на стадии круглой почки конечности, глаза вполне дифференцированы, сетчатка имеет все основные слои; хорошо развитые отростки зрительных клеток и пигментного эпителия находятся в тесном контакте друг с другом.

Через 4 дня подопытные животные заметно бледнеют, но глаза остаются нормальными. Через 6 дней поверхность глаза выглядит слегка разрыхленной. Гистологические срезы показывают, что в одних случаях глаз сжался, в других исчезает полость глаза, благодаря чему слои сетчатки утолщаются. Пигментный эпителий разрыхлен, особенно в дорзальной части глаза. Происходит выбрасывание пигментных гранул в первичную полость глаза, и пигментный эпителий местами слегка утолщается. В разных местах сетчатки видны единичные некрозы. Сосудистая оболочка значительно депигментируется и вблизи нее много фагоцитированного пигмента (рис. 1).

К 10 дню опытные головастики выглядят заметно светлее, и размер их меньше, чем у контроля, поверхность глаз значительно разрыхляется. На срезах видно, что у всех головастиков исчезает полость глаза. В дорзальной части пигментный эпителий становится многорядным и начинает превращаться в молодую сетчаточную ткань, выбрасывая пигмент в первичную полость глаза (рис. 2). В остальных областях пигментный эпителий сильно разрыхлен. Сетчатка, утолщенная по сравнению с контрольной, сохраняет все характерные слои, отростки же зрительных клеток подвергаются дегенеративным изменениям.

В последующие дни в пигментном эпителии появляются как бы плещи, возвышения, которые просвечивает белая ткань сетчатки, и, наконец, к 18 дню части головастиков глаза оказываются почти полностью депигментированными (8 шт.), у других — обесцвеченными наполовину (3 шт.), у третьих — почти измененными (8 шт.). Гистологическое изучение показывает, что эти изменения глаз — следствие разной степени изменения под действием индофенола, и здесь видны все переходные картины превращения. Если глаза третьего типа мало изменены по сравнению с 6 днем опыта, то в первом типе глаза как орган зрения, сильно редуцированы. Сетчатка здесь теряет свое строение на слои, сохраняя внутренний сетчатый слой лишь на небольшом протяжении. Некротических изменений в ней нет. На заднем полюсе находится полость, выстланная загнутым назад и замкнувшимся слоем зрительных клеток, который местами утолщается и дает начало молодой сетчаточной ткани. В этой полости скопляется выброшенный из клеток пигмент. Пигментный эпителий в большей части не только полностью депигментирован, но потерял свою специфику, превратившись в молодую сетчаточную ткань, в которой много митозов (рис. 3).

Наибольшей способностью к превращению в сетчатку обладают наружный листок радужины и области пигментного эпителия, прилежащие к радужине (особенно с дорзальной стороны), и эта способность падает по

направлению к заднему полюсу глаза. В этой зоне новая сетчатка переходит в слой клеток пигментного эпителия (рис. 4), лишь местами образуя незначительные сетчаточные утолщения. В некоторых случаях слой пигментного эпителия на заднем полюсе вообще не прослеживается, и неясно, разрушился ли он или, превратившись в сетчатку, присоединился к зрительному слою (рис. 3). Мезенхимная оболочка, переходящая впереди во внутреннюю роговицу, всегда сохраняется.

Таким образом, благодаря дробной фиксации, удалось проследить, при действии индофенола происходит ли разрушение или простая депигментация клеток пигментного эпителия глаза, а вслед за выбрасыванием пигментных гранул начинается деление его клеток и превращение в молодую ткань сетчатки. Спрашивается, с чем связано выбрасывание пигментных гранул из его клеток: с тем ли, что останавливается меланиновый синтез, тогда ранее сформированный пигмент выталкивается за пределы клеток или затрагиваются другие процессы клеточного обмена? На это нельзя ответить, располагая только изложенным здесь материалом. Поэтому вопрос о биохимическом механизме действия индофенола в настоящей статье не затрагивается.

Существенным результатом данных опытов является то, что здесь происходит превращение пигментного эпителия в сетчатку в целом глазу, тогда как обычно процессы превращения тканей, ведущие к регенерации, наступают после удаления соответствующих частей глаза.

Результаты исследования позволяют сделать следующие общие выводы: 1) пигментный эпителий личинок бесхвостых амфибий в особых физиологических условиях данного опыта способен превращаться в сетчатку; 2) пигментном эпителии существует градиент по способности превращаться в сетчатку, убывающей по направлению от радужины к заднему полюсу глаза; 3) способность превращения в сетчатку стоит в связи со степенью дифференцировки пигментного эпителия; так, на заднем полюсе, где пигментный эпителий дифференцируется раньше и сильнее, чем в других областях, он обладает наименьшей способностью превращения в сетчатку; 4) доказана принципиальная возможность произвольной стимуляции превращения пигментного эпителия в сетчатку на основе положений, сформулированных в начале настоящего сообщения.

Если три первых вывода подтверждают те выводы, которые уже в предыдущих исследованиях (², ⁴, ⁷) вытекали из косвенных данных, то последний является новым и, как нам представляется, открывает новые перспективы в исследованиях по регенерации глаза.

Институт морфологии животных
Академии наук СССР

Поступило
13 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Бабурин, ДАН, 106, 359 (1956). ² Г. В. Лопашов, ДАН, 865 (1949). ³ Г. В. Лопашов, ДАН, 77, 933 (1951). ⁴ Г. В. Лопашов, ДАН, 105, 599 (1955). ⁵ F. H. J. Figge, J. exp. Zool., 78, 471 (1938). ⁶ M. R. Lewis, J. exp. Zool., 64, 57 (1932). ⁷ T. Sato, Arch. Entw.-Mech., 146, 487 (1938). ⁸ L. S. Stone, J. exp. Zool., 113, 9 (1950). ⁹ H. Wachs, Arch. Entw.-Mech., 46, 328 (1920).